

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113226

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
C08J 5/18
H01B 1/06
H01M 8/02
// H01M 6/18
H01M 10/40
C08L 65:00

(21)Application number : 2001-307430

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 03.10.2001

(72)Inventor : TAKAHASHI MASAYUKI
YAMAKAWA YOSHITAKA
FUTAMI SATOSHI
GOTO KOHEI

(54) METHOD FOR PRODUCING BRANCHED POLYARYLENE-BASED COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SULFONATED BRANCHED POLYARYLENE-BASED COPOLYMER AND PROTON CONDUCTIVE FILM COMPOSED OF SULFONATED BRANCHED POLYARYLENE-BASED COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sulfonated branched polyarylene copolymer in which problems of foam removal and a drying time are solved and a film free from unevenness of streak can be obtained in a film-forming process for obtaining a proton conductive film by forming a film from a polymer solution by a casting method.

SOLUTION: In copolymerizing two or more specific dihalogenated aromatic compounds by coupling reaction, an aromatic low-molecular weight compound containing three or more halogen atoms is made to exist as a branched structure-forming agent to give an aromatic copolymer having branched structure, which is sulfonated to give a sulfonated copolymer. The proton conductive film comprises the sulfonated copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3840942

[Date of registration] 18.08.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

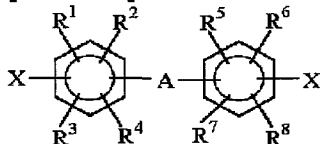
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (I) At least one sort chosen from the group which consists of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (1a), the compound expressed with the following general formula (2a), and the following general formula (3a), The monomer (A) which has two halogen atoms other than a fluorine, and the compound expressed with the (II) following general formula (1b), At least one sort chosen from the group which consists of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (2b), the compound expressed with the following general formula (3b), and the following general formula (4b), The monomer (B) which has two halogen atoms other than a fluorine is faced carrying out copolymerization by the coupling reaction. The compound expressed with the following general formula (1a'), the compound expressed with the following general formula (2a'), (III) At least one sort chosen from the group which consists of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (3a'), the compound expressed with the following general formula (1b'), and the following general formula (2b'), The manufacture approach of the letter poly arylene system copolymer of branching characterized by making the branching structure formation agent (C) which has three or more halogen atoms other than a fluorine live together, and performing the above-mentioned copolymerization.

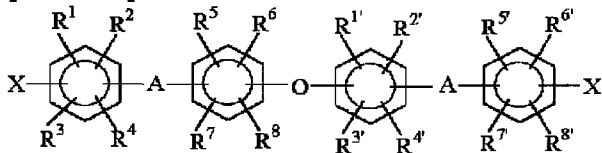
[Formula 1]



— (1a)

(X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently among a formula, and A is the radical of electronic suction nature and is that R1-R8 are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

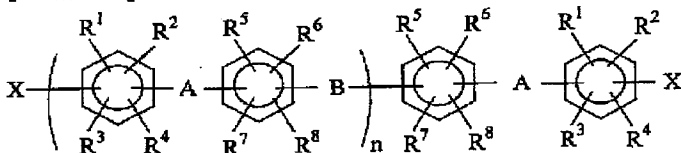
[Formula 2]



— (2a)

(X, R1-R8 are as having defined the formula (1a) among a formula, A is as having defined the formula (1a) independently, and R1' - R8' is the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

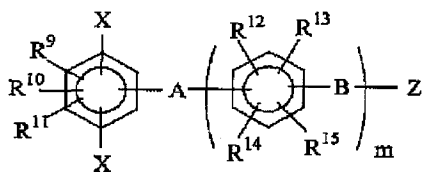
[Formula 3]



— (3a)

(X, A, R1-R8 are as having defined the formula (1a) independently among a formula, B is an electron-donative atom or an electron-donative divalent radical independently, and n is two or more integers.)

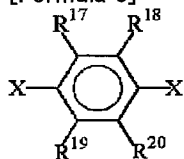
[Formula 4]



— (1b)

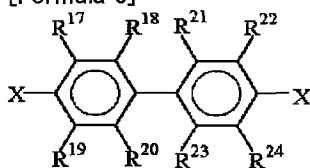
(X and A are as having defined the formula (1a) among a formula, B is as having defined the formula (3a), and R₉–R₁₅ are the same — or it differs, and is a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group, Z is an aryl group, and m is the integer of 0, 1, or 2.)

[Formula 5]



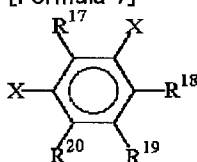
— (2b)

[Formula 6]



— (3b)

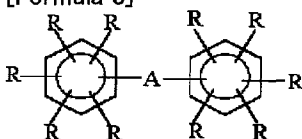
[Formula 7]



— (4b)

(Into the above-mentioned general formula (2b) (3b) (4b), X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently, and is that R₁₇–R₂₄ are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

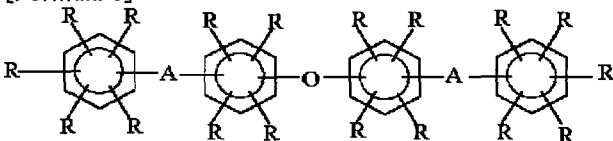
[Formula 8]



— (1a')

(A is the radical of electronic suction nature among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, and a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

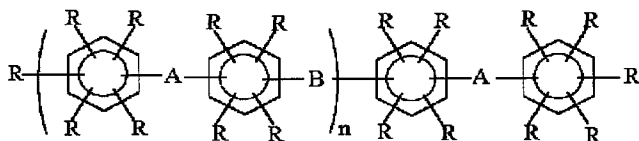
[Formula 9]



— (2a')

(A is as having defined the formula (1a') independently among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

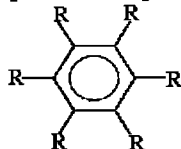
[Formula 10]



— (3a')

(A is as having defined the formula (1a') independently among a formula, B is an electron-donative atom or an electron-donative divalent radical independently, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom. n is two or more integers.

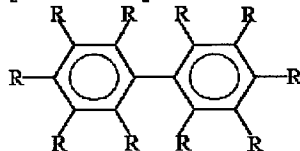
[Formula 11]



— (1b')

(R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently among a formula.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[Formula 12]



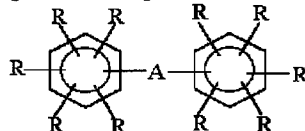
— (2b')

(R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently among a formula.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[Claim 2] the total quantity of said monomer (A) and said monomer (B) — receiving — said branching structure formation agent (C) — 0.01 ~ five-mol % — the manufacture approach of the letter poly aryene system copolymer of branching according to claim 1 characterized by using and performing copolymerization.

[Claim 3] The manufacture approach of the letter poly aryene system copolymer of branching according to claim 1 characterized by said branching structure formation agent (C) being the compound expressed with the following general formula (1a').

[Formula 13]



— (1a')

(A is the radical of electronic suction nature among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, and a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[Claim 4] The manufacture approach of the letter poly aryene system copolymer of branching according to claim 3 that said compound is characterized by being a 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone.

[Claim 5] Furthermore, the manufacture approach of the letter poly aryene system copolymer of branching of claims 1-4 characterized by making a molecular weight modifier (D) live together, and performing copolymerization given in any 1 term.

[Claim 6] The manufacture approach of the letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching characterized by sulfonating the letter poly aryene system copolymer of branching manufactured by the approach of claim 1-5 given in any 1 term using a sulfonation agent.

[Claim 7] The letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching obtained by the manufacture approach according to claim 6.

[Claim 8] The letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching according to claim 7 characterized by doing the 0.5-3.0 milliequivalent / g content of a sulfonic group.

[Claim 9] Proton conduction film which consists of a letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching

according to claim 7 or 8.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the proton conduction film which consists of the manufacture approach of the new letter poly arylene system copolymer of branching, the manufacture approach of the letter poly arylene system copolymer of sulfonation branching, and an obtained letter poly arylene system copolymer of sulfonation branching. It is known that the proton conduction film is useful to the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the giant-molecule solid electrolyte for fuel cells, a display device, various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, ion exchange membrane, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] An electrolyte is usually used with a solution(water) in many cases. However, the inclination which transposes this to the solid-state system has been increasing in recent years. As the 1st reason, it is the ease of processing in the case of applying to the above-mentioned electrical and electric equipment and electronic ingredient, and is the shift to small and light and power-saving as the 2nd reason, for example. Both are known although it consists of the thing and the organic substance which consist of an inorganic substance as a proton conductivity ingredient conventionally. Although the phosphoric-acid uranyl which is a hydration compound, for example is mentioned as an example of an inorganic substance, these inorganic compounds do not have the enough contact by the interface, and forming a conduction layer on a substrate or an electrode has many problems.

[0003] The polymer which belongs to the so-called cation exchange resin as an example of an organic compound on the other hand, For example, the sulfonation object of vinyl system polymers, such as polystyrene sulfonate, The perfluoroalkyl sulfonic-acid polymer which makes Nafion (Du Pont make) representation, A perfluoroalkyl carboxylic-acid polymer, Polymer [Polymer Preprints and Japan which introduced the sulfonic group and the phosphoric-acid radical into thermally stable polymers, such as polybenzimidazole and a polyether ether ketone, Vol.42, No.7, p.2490-2492 (1993), Organic system polymers, such as Polymer Preprints, Japan, Vol.43, No.3, p735-736 (1994), Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, and p730(1993)], are mentioned.

[0004] Although these organic system polymer is used by the shape of a film, it uses that it is fusibility or that it is thermoplasticity for a solvent, and can usually carry out junction processing of the conduction film on an electrode. However, many of these organic system polymers In addition to still proton conductivity not being enough, proton conductivity falls at endurance or an elevated temperature (100 degrees C or more), It stiffens according to sulfonation and there is a problem of adhesion with a mechanical strength falling, the dependency under humidity conditions being large, or an electrode being unable to say it as a sufficiently satisfying thing, or resulting in the strong fall and the collapse of a configuration by too much swelling under operation resulting from water polymer structure. Therefore, these organic polymers have various problems in applying to the above-mentioned electrical and electric equipment, electronic ingredient, etc.

[0005] On the U.S. Pat. No. 5,403,675 specifications, the solid-state polyelectrolyte which consists of sulfonated upright polyphenylene is proposed. This polymer used as the principal component the polymer (structure of said specification column 9 publication) obtained by carrying out the polymerization of the aromatic compound which consists of a phenylene chain, made this react with a sulfonation agent, and has introduced the sulfonic group. However, although proton conductivity improves, toughness and hot water resistance, such as the mechanical property of the sulfonation polymer obtained by coincidence, for example, elongation after fracture, and bending-proof nature, are remarkably spoiled by the increment in the amount of installation of a sulfonic group.

[0006] Moreover, although the solution obtained by dissolving said polymer in a solvent is usually cast on a base and membrane formation processing is performed in case the proton conduction film is obtained from a sulfonation poly arylene system polymer If it is going to raise a mechanical property and a polymer with more high molecular weight is used, as a result of solution viscosity's rising, there was a problem on membrane formation [become / muscle-like unevenness / degassing processing of a solution becomes difficult, a desiccation process takes time amount, or / easy to go into the film front face formed and obtained] processing.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, even if the technical problem of this invention has high toughness since it has flexibility structure in a principal chain, and it sulfonates it, it is to offer the sulfonic-group content polymer which sulfonates the polymer and this polymer with which toughness and hot water resistance cannot fall easily, and is obtained, and it aims at offering the letter poly arylene system copolymer of sulfonation branching without the problem on membrane-formation processing mentioned above when mainly obtaining the proton

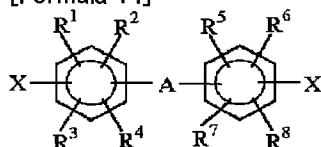
conduction film especially.

[0008]

[Means for Solving the Problem] At least one sort chosen from the group which this invention becomes from the compound expressed with the compound expressed with the (I) following general formula (1a) in the first place, the compound expressed with the following general formula (2a), and the following general formula (3a), The monomer (A) which has two halogen atoms other than a fluorine, and the compound expressed with the (II) following general formula (1b), At least one sort chosen from the group which consists of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (2b), the compound expressed with the following general formula (3b), and the following general formula (4b), The monomer (B) which has two halogen atoms other than a fluorine is faced carrying out copolymerization by the coupling reaction. The compound expressed with the following general formula (1a'), the compound expressed with the following general formula (2a'), (III) At least one sort chosen from the group which consists of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (3a'), the compound expressed with the following general formula (1b'), and the following general formula (2b'), The branching structure formation agent (C) which has three or more halogen atoms other than a fluorine is made to live together, and the manufacture approach of the letter poly arylene system copolymer of branching characterized by performing the above-mentioned copolymerization is offered.

[0009]

[Formula 14]

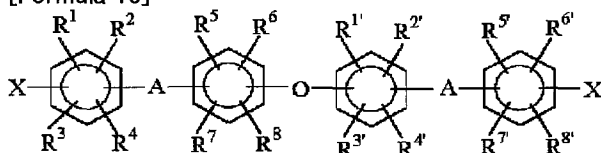


— (1a)

(X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently among a formula, and A is the radical of electronic suction nature and is that R1-R8 are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

[0010]

[Formula 15]

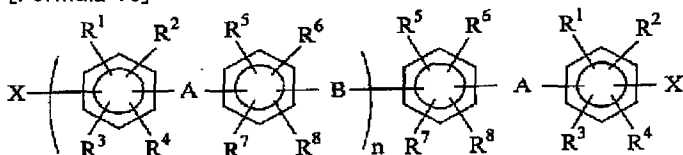


— (2a)

(X, R1-R8 are as having defined the formula (1a) among a formula, A is as having defined the formula (1a) independently, and R'1 - R'8 is the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

[0011]

[Formula 16]

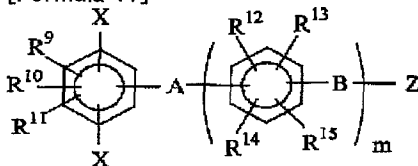


— (3a)

(X, A, R1-R8 are as having defined the formula (1a) independently among a formula, B is an electron-donative atom or an electron-donative divalent radical independently, and n is two or more integers.)

[0012]

[Formula 17]

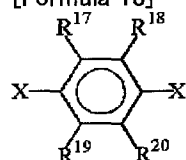


— (1b)

(X and A are as having defined the formula (1a) among a formula, B is as having defined the formula (3a), and R9-R15 are the same — or it differs, and is a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group, Z is an aryl group, and m is the integer of 0, 1, or 2.)

[0013]

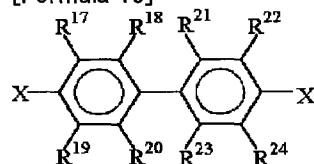
[Formula 18]



— (2b)

[0014]

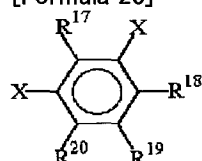
[Formula 19]



— (3b)

[0015]

[Formula 20]

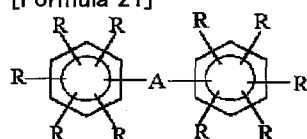


— (4b)

(Into the above-mentioned general formula (2b) (3b) (4b), X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently, and is that R17-R24 are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

[0016]

[Formula 21]

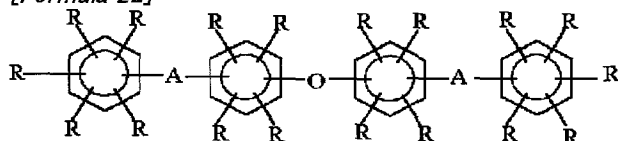


— (1a')

(A is the radical of electronic suction nature among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, and a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[0017]

[Formula 22]

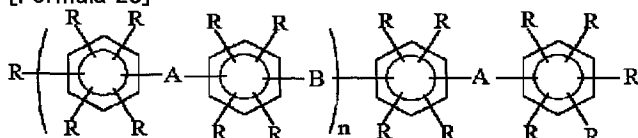


— (2a')

(A is as having defined the formula (1a') independently among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[0018]

[Formula 23]

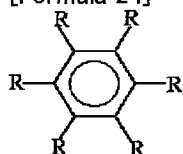


— (3a')

(A is as having defined the formula (1a') independently among a formula, B is an electron-donative atom or an electron-donative divalent radical independently, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom. n is two or more integers.

[0019]

[Formula 24]

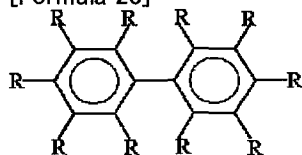


— (1b')

(R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently among a formula.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[0020]

[Formula 25]



— (2b')

(R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group independently among a formula.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[0021] This approach is a monomer (A) (this monomer (A)) which has an electronic suction nature machine and has two chlorine atoms, a bromine atom, or an iodine atom (only henceforth a "halogen") independently. what gives flexibility to the principal chain of this copolymer and contributes to improvement in toughness — it is — It is characterized by facing carrying out copolymerization of the monomer (B) which has two halogens used as the part mainly sulfonated in a copolymer principal chain by the coupling reaction, and making the branching structure formation agent (C) which has three or more halogens live together.

[0022] If this branching structure formation agent (C) is made to live together in the copolymerization system of reaction, it will consist of a monomer (A) and a monomer (B), it will mainly concern, and a straight chain-like structure copolymer chain will come to be formed in the three or more directions focusing on a branching structure formation agent, for example. In this way, after that, although the obtained letter poly aryene system copolymer of branching is sulfonated In case the obtained letter poly aryene copolymer of sulfonation branching is dissolved in a solvent, membranes are formed by the casting method and the proton conduction film is obtained, even if it is a high molecular weight object Since molecular weight can obtain a polymer solution with low solution viscosity as compared with an equivalent straight chain-like copolymer, the problem of the bubble omission in the membrane formation process accompanying giant-molecule quantification of a copolymer or the drying time can be solved, and a film without good stripe nonuniformity can be obtained.

[0023] This invention offers the manufacture approach of the letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching characterized by sulfonating the letter poly aryene system copolymer of branching manufactured by the above-mentioned approach to the second using a sulfonation agent. Then, this invention offers the letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching obtained by the manufacture approach of the letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching characterized by sulfonating the letter poly aryene system copolymer of branching manufactured by the above-mentioned approach to the third using a sulfonation agent. And this invention offers the proton conduction film set to the fourth from the above-mentioned letter sulfonation poly aryene system copolymer of branching.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[Manufacture of the letter poly aryene copolymer of branching]

(1) Monomer (A)

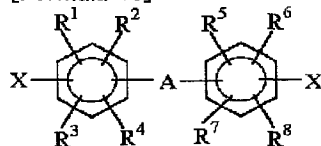
At least one sort of monomers chosen from the group which consists of a compound (henceforth "a monomer (1a)", "a monomer (2a)", and "a monomer (3a)" in order of) expressed with the following general formula (1a), the following general formula (2a), and the following general formula (3a) as a monomer (A) which has a halogen two, for example can be used. (What has the radical which changes to a halogen (X) and is expressed in addition with the following type (d) in a monomer (1a) – a monomer (3a) may be used.)

– OSO₂Y — (d)

(The inside of a formula and Y are an alkyl group, an alkyl halide radical, or an aryl group)

[0025]

[Formula 26]



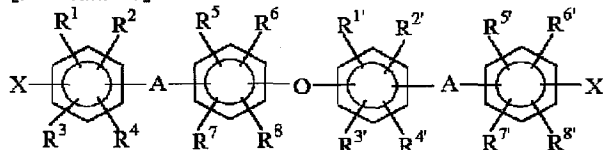
— (1a)

(X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently among a formula, and A is the radical of electronic suction nature and is that R1-R8 are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group)

[0026] A is the radical of electronic suction nature and >CO, -CONH-, -(CF2)_p- (it is here and p is the integer of 1-10), -C(CF3)2-, -COO-, -SO-, -SO2-, etc. are mentioned. In addition, the radical of electronic suction nature means the radical from which the Hammett (Hammett) substituent constant becomes [in the case of the m-th place of a phenyl group] 0.01 or more values in the case of 0.06 or more and the p-th place. Hereafter, in a general formula (1a) etc., a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, etc. are mentioned as an alkyl group. As a fluoro alkyl group, a trifluoromethyl radical, the Pentough RUORU ethyl group, etc. are mentioned.

[0027]

[Formula 27]

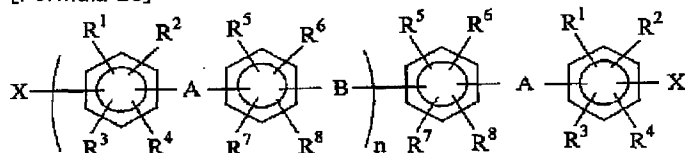


— (2a)

(X, R1-R8 are as having defined the formula (1a) among a formula, A is as having defined the formula (1a) independently, and R1' - R8' is the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

[0028]

[Formula 28]



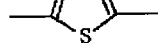
— (3a)

(as the formula (1a) having defined independently X, A, R1-R8 among the formula — it is — B — an independently electron-donative atom or a divalent radical — it is — n — two or more — desirable — 2-100 — it is the integer of 2-80 especially preferably.)

B is an electron-donative radical or an electron-donative atom, for example, is -O-, -S-, -CH=CH-, -C**C-, and

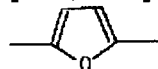
[0029].

[Formula 29]



[0030]

[Formula 30]



**** is mentioned.

[0031] Here, the following can be mentioned as a monomer (1a).

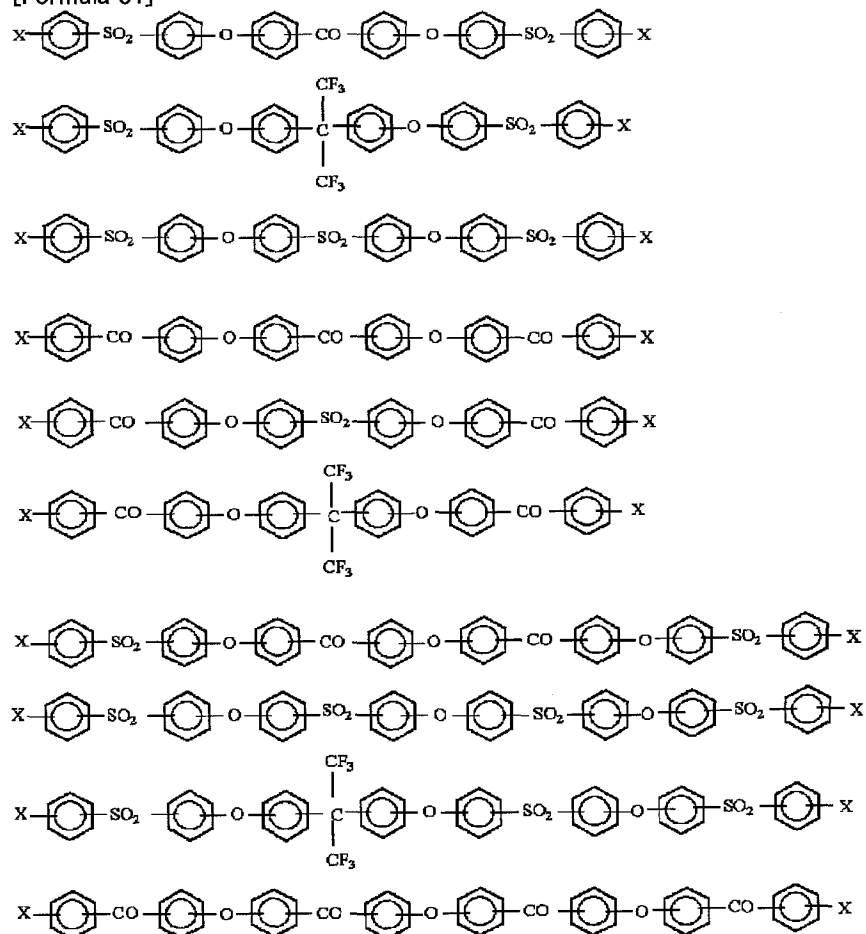
A - dichloro benzophenone, and 4 and 4'2, 4'-dichloro benzophenone, (A1-1) A - dichloro benzophenone, and 3 and 3'4, 4'-dibromo benzophenone, 2, a - dibromo benzophenone, and 4'3, 3'-dibromo benzophenone, A - diiodo benzophenone, and 4 and 4'2, 4'-diiodo benzophenone, a 3 and 3'-diiodo benzophenone (A1-2) — 4 and 4' - dichloro benzanilide — A - dichloro benzanilide, and 3 and 3'3, 4'-dichloro benzanilide, - diiodo benzanilide, and - dibromo benzanilide, and 4 and 4'3, 3'-dibromo benzanilide, 3, - dibromo benzanilide, and 4'4, 4'-diiodo benzanilide, 3, and 3'3, 4'-diiodo benzanilide [0032] (A1-3) Bis(chlorophenyl) difluoromethane, bis(chlorophenyl) tetrafluoro ethane, Bis(chlorophenyl) hexafluoropropane, bis(chlorophenyl) octafluoro butane, A bis(chlorophenyl) decafluoro

pentane, a bis(chlorophenyl) dodeca fluoro hexane, A bis(chlorophenyl) tetra-decafluoro heptane, a bis(chlorophenyl) hexa decafluoro octane, A bis(chlorophenyl) OKUTA decafluoro nonane, a bis(chlorophenyl) eicosa fluoro decane; Bis(BUROMO phenyl) difluoromethane, Bis(BUROMO phenyl) tetrafluoro ethane, bis(BUROMO phenyl) hexafluoropropane, Bis(BUROMO phenyl) octafluoro butane, a bis(BUROMO phenyl) decafluoro pentane, A bis (BUROMO phenyl) dodeca fluoro hexane, a bis(BUROMO phenyl) tetra-decafluoro heptane, A bis(BUROMO phenyl) hexa decafluoro octane, a bis(BUROMO phenyl) OKUTA decafluoro nonane, Bis(BUROMO phenyl) eicosa fluoro decane; Bis(iodine phenyl) difluoromethane, Bis(iodine phenyl) tetrafluoro ethane, bis(iodine phenyl) hexafluoropropane, Bis(iodine phenyl) octafluoro butane, a bis(iodine phenyl) decafluoro pentane, A bis(iodine phenyl) dodeca fluoro hexane, a bis(iodine phenyl) tetra-decafluoro heptane, A bis(iodine phenyl) hexa decafluoro octane, a bis(iodine phenyl) OKUTA decafluoro nonane, a bis(iodine phenyl) eicosa fluoro decane [0033] 2 and 2-bis(4-chlorophenyl) hexafluoropropane, (A1-4) 2 and 2-bis(3-chlorophenyl) hexafluoropropane, 2, and 2-bis(4-BUROMO phenyl) hexafluoropropane, 2 and 2-bis(3-BUROMO phenyl) hexafluoropropane, 2, and 2-bis(4-iodine phenyl) hexafluoropropane, 2 and 2-bis(3-iodine phenyl) hexafluoropropane (A1-5) 4-chloro benzoic-acid 4-chlorophenyl, 4-chloro benzoic-acid 3-chlorophenyl, 3-chloro benzoic-acid 3-chlorophenyl, 3-chloro benzoic-acid 4-chlorophenyl, 4-BUROMO benzoic-acid 4-BUROMO phenyl, 4-BUROMO benzoic-acid 3-BUROMO phenyl, 3-BUROMO benzoic-acid 3-BUROMO phenyl, 3-BUROMO benzoic-acid 4-BUROMO phenyl [0034] (A1-6) A bis(4-chlorophenyl) sulfoxide, a bis(3-chlorophenyl) sulfoxide, A bis(4-BUROMO phenyl) sulfoxide, a bis(3-BUROMO phenyl) sulfoxide, A bis(4-iodine phenyl) sulfoxide and bis(3-iodine phenyl) sulfoxide (A1-7) Bis(4-chlorophenyl) sulfone, A bis(3-chlorophenyl) sulfone, a bis(4-BUROMO phenyl) sulfone, a bis(3-BUROMO phenyl) sulfone, a bis(4-iodine phenyl) sulfone, a bis(3-iodine phenyl) sulfone [0035] Here, the following can be mentioned as a monomer (2a). (A2-1) - bis(4-iodine benzoyl) diphenyl ether, and - bis(4-BUROMO benzoyl) diphenyl ether, and - bis(4-chloro benzoyl) diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4'-bis(3-chloro benzoyl) diphenyl ether, 4, and 4' 4, 4'-bis(3-BUROMO benzoyl) diphenyl ether, 4, and 4' 4, 4'-bis(3-iodine benzoyl) diphenyl ether [0036] 4 and 4'-bis(4-chlorobenzo ylamino) diphenyl ether, (A2-2) 3, 4'-bis(4-chloro benzoyl friend) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(3-chlorobenzo ylamino) diphenyl ether, 3, - bis(3-chloro benzoyl) diphenyl ether, and 4' 4, 4'-bis(4-bromobenzo ylamino) diphenyl ether, 3, 4'-bis(4-bromobenzo ylamino) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(3-bromobenzo ylamino) diphenyl ether, 3, 4'-bis(3-bromobenzo ylamino) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(4-iodine benzoylamino) diphenyl ether, - bis(3-iodine benzoylamino) diphenyl ether, and 3, 4'-bis(4-iodine benzoylamino) diphenyl ether, 4, and 4' 3, 4'-bis(3-iodine benzoylamino) diphenyl ether [0037] 4 and 4'-bis(4-chlorophenyl sulfonyl) diphenyl ether, (A2-3) 3, 4'-bis(4-chlorophenyl sulfonyl) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(3-chlorophenyl sulfonyl) diphenyl ether, 3, 4'-bis(3-chlorophenyl sulfonyl) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(4-BUROMO phenyl sulfonyl) diphenyl ether, 3, 4'-bis(4-BUROMO phenyl sulfonyl) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(3-BUROMO phenyl sulfonyl) diphenyl ether, 3, 4'-bis(3-BUROMO phenyl sulfonyl) diphenyl ether, 4 and 4-bis(4-iodine phenyl sulfonyl) diphenyl ether, - bis(3-iodine phenyl sulfonyl) diphenyl ether, and 3, 4'-bis(4-iodine phenyl sulfonyl) diphenyl ether, 4, and 4' 3, 4'-bis(3-iodine phenyl sulfonyl) diphenyl ether [0038] A 4 and 4'-bis(4-chlorophenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, (A2-4) 3, a 4'-bis(4-chlorophenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, A 4 and 4'-bis(3-chlorophenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, 3, a 4'-bis(3-chlorophenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, A 4 and 4'-bis(4-BUROMO phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, 3, a 4'-bis(4-BUROMO phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, A 4 and 4'-bis(3-BUROMO phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, 3, a 4'-bis(3-BUROMO phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, A 4 and 4'-bis(4-iodine phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, - bis(3-iodine phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, and 3, 4'-bis(4-iodine phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, 4, and 4' 3, 4'-bis(3-iodine phenyl) diphenyl ether dicarboxy rate [0039] 4 and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, (A2-5) 3, 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 3, 4' bis[-] [(3-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4, 4'-screw [(4-BUROMO phenyl)-1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 3, 4' bis[-] [(4-BUROMO phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 3, 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-iodine phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 3, 4' bis[-] [(4-iodine phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, - bis[(3-iodine phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, and 4 and 4' 3, 4' bis[-] [(3-iodine phenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether [0040] (A2-6) - bis[(4-chlorophenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4' bis[(3-chlorophenyl) tetrafluoro ethyl] JIFENI RUETERU, 4, and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-chlorophenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[(4-chlorophenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-chlorophenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) decafluoro penty] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-chlorophenyl) decafluoro penty] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-BUROMO phenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-BUROMO phenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-BUROMO phenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-BUROMO phenyl) decafluoro penty] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-BUROMO phenyl) decafluoro penty] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-iodine phenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-iodine phenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-iodine phenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-iodine phenyl) hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-iodine phenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(3-iodine phenyl) octafluoro butyl] diphenyl ether

ether, Bis[(4-iodine phenyl) decafluoro pentyl] diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4' bis[-] [(3-iodine phenyl) decafluoro pentyl] diphenyl ether [0041] Here, a 2 and 2-screw [4-(4-(4-chloro benzoyl) phenoxy) phenyl]-1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane and screw [4-(4-(4-chloro benzoyl) phenoxy) phenyl] sulfone and the compound shown with the following chemical formula are mentioned as a monomer (3a).

[0042]

[Formula 31]

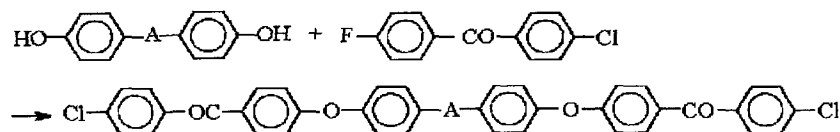


X is as having defined the general formula (3a) among the [above-mentioned type.]

[0043] A monomer (3a) is compoundable with the following reactions, for example. In order to make into the alkali-metal salt of a corresponding bisphenol the bisphenol first connected with the electronic suction nature machine, alkali metal, such as a lithium, sodium, and a potassium, hydrogenation alkali metal, hydroxylation alkali metal, an alkali-metal carbonate, etc. are added in a N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, a sulfolane, diphenylsulfone, and a polar solvent with a high dielectric constant like dimethylsulfoxide.

[0044] Usually, to the hydroxyl group of a phenol, alkali metal is made to react with superfluous [some], and usually uses 1.1 or 2 double equivalent. Preferably, it is use of the 1.2 to 1.5 time equivalent. Under the present circumstances, benzene, toluene, a xylene, a hexane, a cyclohexane, An octane, a chlorobenzene, dioxane, a tetrahydrofuran, an anisole, The fluorine which the solvent which carries out azeotropy to water, such as a phenetole, was made to live together, and was activated with the electronic suction nature machine, The aromatic series dihalide compound permuted by halogen atoms, such as chlorine For example, a - difluoro benzophenone, and 4 and 4' 4, 4'-dichloro benzophenone, 4 and 4'-chloro fluorobenzo phenon, a bis(4-chlorophenyl) sulfone, A bis(4-fluoro phenyl) sulfone, a 4-fluoro phenyl-4'-chlorophenyl sulfone, A bis(3-nitro-4-chlorophenyl) sulfone, 2, 6-dichloro benzonitrile, 2, 6-difluorobenzo nitril, hexafluoro benzene, decafluoro biphenyl, 2, 5-difluoro benzophenone, 1, and 3-bis(4-chloro benzoyl) benzene etc. is made to react. When saying from reactivity and the next aromatic series coupling reaction is taken into consideration although a fluorine compound is desirable, it is necessary to assemble an aromatic nucleophilic substitution reaction so that an end may serve as a chlorine atom. activity aromatic series dihalide — a bisphenol — receiving — a 2 to 4 time mol — it is use of a 2.2 to 2.8 time mol preferably. Before an aromatic nucleophilic substitution reaction, it has considered as the alkali-metal salt of a bisphenol beforehand, and a peach is good. Reaction temperature is 60 degrees C to 300 degrees C, and the range of it is 80 degrees C - 250 degrees C preferably. The range of reaction time is 1 to 24 hours preferably from 15 minutes for 100 hours. As most desirable approach, it is formula (I): [0045].

[Formula 32]



— (I)

[— A is as having defined the general formula (1a) among a formula.] Since it is using the chloro fluoro object which it has a piece every, a fluorine atom gives priority to the halogen atom with which it comes out and reactivity differs as activity aromatic series dihalide shown and a phenoxide and nucleophilic substitution occur, it is convenient although the end chloro object with which the purpose was activated is acquired.

[0046] Or nucleophilic substitution and an electrophilic substitution reaction are combined with JP,2-159,A like a publication, and there is the synthetic approach of the flexibility compound which consists of the target electronic suction nature machine and an electron releasing group. The nucleophilic substitution of the aromatic series screw halide specifically activated with the electronic suction nature machine, for example, the bis(4-chlorophenyl) sulfone, is carried out with a phenol, and it considers as a bis-phenoxy substitution product. Subsequently, the target compound is obtained for this substitution product from the Friedel Kraft reaction for example, with 4-chloro benzoic-acid chloride. The aromatic series screw halide activated with the electronic suction nature machine used here can apply the compound illustrated above. Although the phenolic compound may be permuted, the viewpoint of thermal resistance or flexibility to a non-substituted compound is desirable. In addition, the alkali metal compound with desirable and usable considering as an alkali-metal salt can use the compound illustrated above for the substitution reaction of a phenol. The amount used is 1.2 – 2 double mol to one mol of phenols.

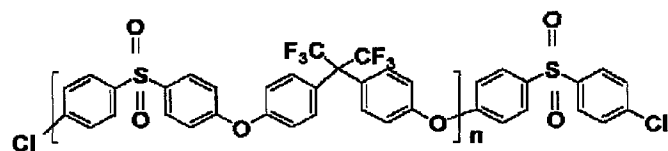
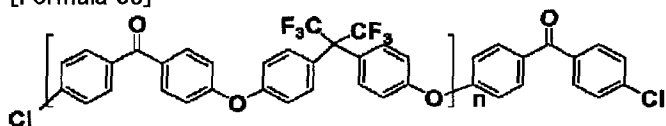
[0047] On the occasion of a reaction, an azeotropy solvent with the polar solvent and water which were mentioned above can be used. Chloro benzoic-acid chloride is made for a bis-phenoxy compound to react to the bottom of the activator existence of the Friedel Kraft reaction of Lewis acid, such as an aluminum chloride, a boron trifluoride, and a zinc chloride, as an acylating agent. chloro benzoic-acid chloride — a bis-phenoxy compound — receiving — a two to 4 time mol — it is use of a 2.2 to 3 time mol preferably. The Friedel Kraft activator carries out 2 double equivalent use from 1.1 to one mol of activity halide compounds, such as a chloro benzoic acid of an acylating agent. The range of reaction time is 10 hours from 15 minutes, and the range of reaction temperature is -20 to 80 degrees C. A use solvent can use an inactive chlorobenzene, an inactive nitrobenzene, etc. for the Friedel Kraft reaction. Thus, the monomer (3a) obtained can check the structure by IR, NMR, elemental analysis, etc.

[0048] n besides the monomer the halogenated compound shown by the general formula (3a) which can be used by this invention is indicated to be by n= 2 can also use bigger oligomer thru/or a bigger polymer than 2. These oligomer thru/or polymers For example, the bisphenol which serves as a source of supply of the ether nature oxygen which is an electron releasing group B in a general formula (3a), Put together >C=O which is the electronic suction nature machine A, -SO₂-, and/or >C (CF₃)₂. On a concrete target 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane, The alkali-metal salt of bisphenols, such as a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) ketone, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, and superfluous 4, a 4'-dichloro benzophenone, The polymerization of the substitution reaction with activity aromatic series halogenated compounds, such as a bis(4-chlorophenyl) sulfone, is carried out to the synthetic technique of said monomer one by one under polar-solvent existence, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, and a sulfolane, and it is obtained. Actuation of the general purification approach of a polymer, for example, dissolution-precipitate, can perform the obtained oligomer thru/or the polymer. The reaction mole ratio of a superfluous aromatic series dichloride and a superfluous bisphenol performs adjustment of molecular weight. Since there is aromatic series dichloride superfluously, the molecule end of oligomer and a polymer obtained is aromatic series chloride. If the molecular weight of the obtained oligomer and a polymer is GPC and oligomer, it can calculate number average molecular weight from NMR.

[0049] The following can be mentioned to a concrete molecule end as structure of oligomer with aromatic series chloride, or a polymer.

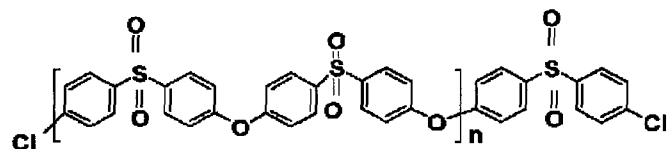
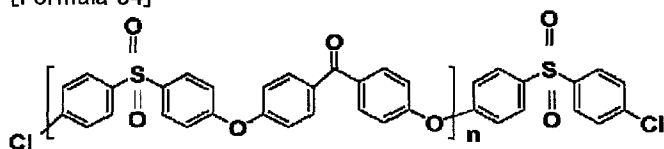
[0050]

[Formula 33]



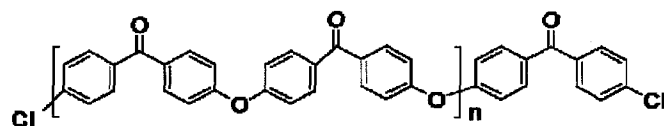
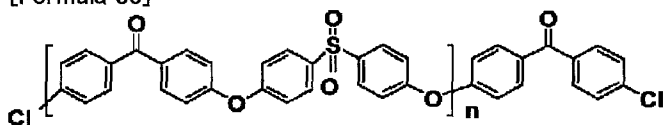
[0051]

[Formula 34]



[0052]

[Formula 35]

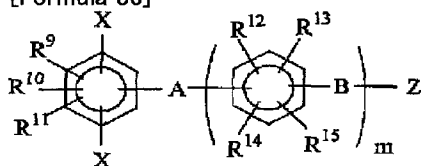


[0053] (2) Monomer (B)

A halogen two as a monomer (B) which it has For example, the following general formula (1b), the following general formula (2b) following general formula (3b), And at least one sort of monomers chosen from the group which consists of a compound (henceforth "a monomer (1b)", "a monomer (2b)", "a monomer (3b)", and "a monomer (4b)" in order of) expressed with the following general formula (4b) can be used.

[0054]

[Formula 36]

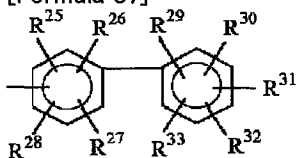


— (1b)

(X and A are as having defined the formula (1a) among a formula, and B is as having defined by the formula (3a). R9–R15) the same — or it differs, and is a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group, Z is an aryl group, and m is the integer of 0, 1, or 2. In a general formula (1b) etc., a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, etc. are hereafter mentioned as an alkyl group. As a fluoro alkyl group, a trifluoromethyl radical, the Pentough RUORU ethyl group, etc. are mentioned.

[0055] Moreover, as an aryl group expressed by Z, it is phenyl group, naphthyl group, and formula: [0056], for example.

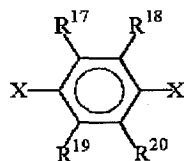
[Formula 37]



[— among a formula, it is a difference hydrogen atom, a fluorine atom, or an alkyl group, and R25–R33 being the same or the thing illustrated in the general formula (1b) as an alkyl group is mentioned.] It comes out and the biphenyl radical expressed is mentioned.

[0057]

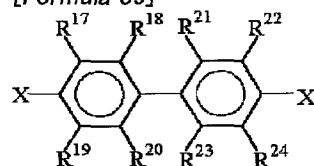
[Formula 38]



— (2b)

[0058]

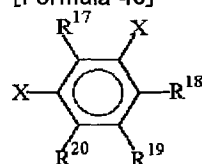
[Formula 39]



— (3b)

[0059]

[Formula 40]



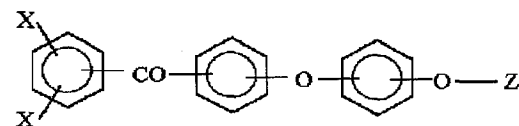
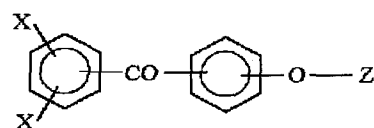
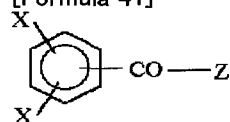
— (4b)

(Into the above-mentioned general formula (2b) (3b) (4b), X is a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently, and is that R17-R24 are the same or a difference, a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, or a fluoro alkyl group.)

[0060] Here, the following can be mentioned as a monomer (1b).

[0061]

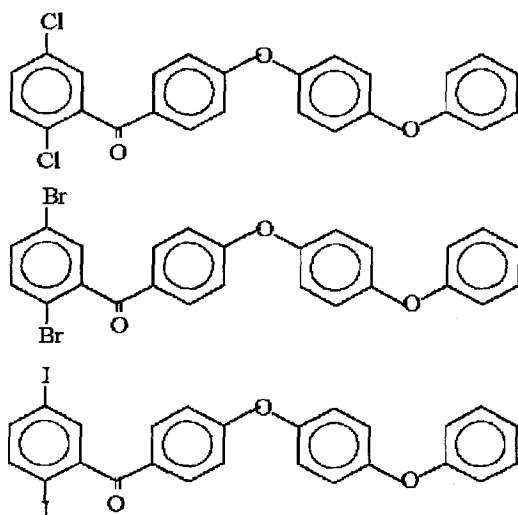
[Formula 41]



[— X and Z are as having defined the formula (1b) among a formula.] [0062] As an example of a monomer (1b), 2, 4-dichloro-4'-phenoxy benzophenone, 4'-phenoxyphenyl 2, 5-dichloro benzoate, and 4'-phenoxyphenyl 2, 4-dichloro benzoate, and the thing expressed with the following type are still more specifically mentioned.

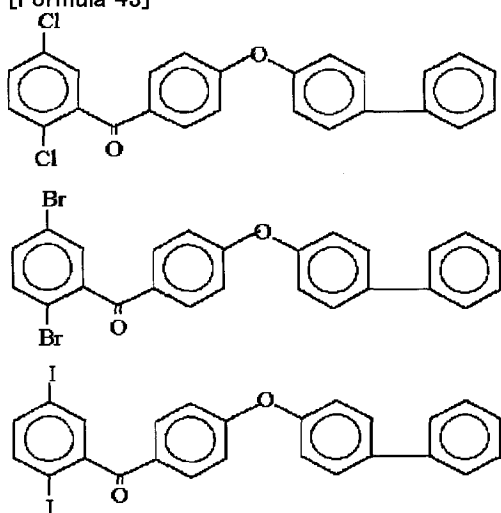
[0063]

[Formula 42]



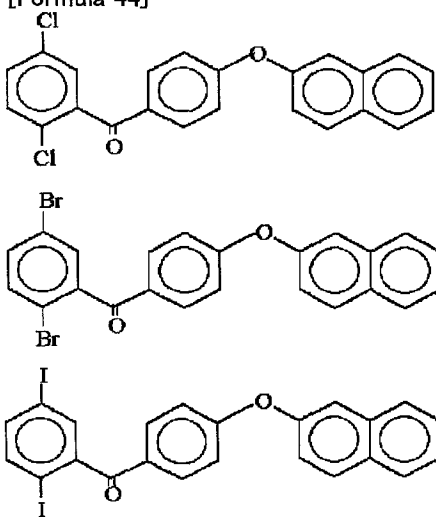
[0064]

[Formula 43]



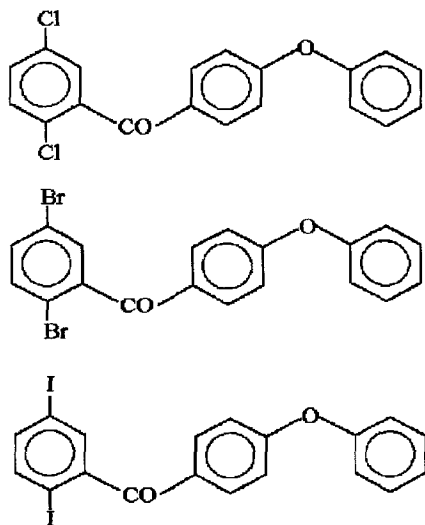
[0065]

[Formula 44]



[0066]

[Formula 45]



[0067] If a 2 and 5-dichloro-4'-[(4-phenoxy) phenoxy] benzophenone is taken for an example, a monomer (1b) 2 and 5-dichloro-4'-fluorobenzo phenon and p-phenoxy phenol are used as a start reaction raw material, and potassium carbonate is added to this and it changes into a reactant high phenoxide. As a reaction solvent It is compoundable using aprotic system dipole polar solvents, such as dimethylacetamide, toluene, N-methyl pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide, etc. by making it react by reaction temperature 80 - 200 °C for 1 to 30 hours. As a monomer (1b), it is desirable to use a dichloro benzoic-acid derivative, 2 [for example,], a 5-dichloro-4 'phenoxy benzophenone, 2, and 4-dichloro -4'-phenoxy benzophenone, 4 ' - phenoxyphenyl 2, 5-dichloro benzoate, and 4'-phenoxyphenyl 2, and 4-dichloro benzoate from the field of solubility and giant-molecule quantification.

[0068] As a monomer (2b), the following are mentioned here, for example. P-dichlorobenzene, p-dibromo benzene, p-diiodo benzene, 2, 5-dichlorotoluene, 2, 5-dibromo toluene, 2, 5-diiodo toluene, 2, 5-dichloro-para xylene, 2, 5-dibromo-para xylene, 2, 5-diiodo-para xylene, 2, 5-dichloro benzotrifluoride, 2, 5-dibromo benzotrifluoride, 2, 5-diiodo benzotrifluoride, 1, 4-dichloro - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro benzene, 1, 4-dibromo - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro benzene, 1, 4-diiodo - P-dichlorobenzene, 2,5-dichlorotoluene, 2, and 5-dichloro benzotrifluoride is desirable also in 2, 3, and 5,6-tetrafluoro benzene.

[0069] The following are mentioned as a monomer (3b) here. 4, a 4'-dichloro biphenyl, 4, 4'-dichloro -3, a 3'-dipropenyl biphenyl, 4, a 4'-dibromo biphenyl, 4, a 4'-diiodo biphenyl, 4, 4'-dichloro -3, a 3'-dimethyl biphenyl, - dichloro -3, 3', and 4, 4'-dichloro -3, 3'-difluoro biphenyl, 4, and 4 '5, 5'-tetrafluorobiphenyl, the inside of a - dibromo octafluoro biphenyl, and 4 and 4 '4, 4'-dichloro octafluoro biphenyl -- 4 and 4 ' - dichloro biphenyl, and 4 and 4 - dibromo biphenyl, and '4, 4' - dichloro -3 and 3' - dipropenyl biphenyl is desirable.

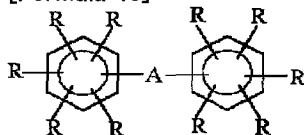
[0070] The following are mentioned as a monomer (4b) here. m-dichlorobenzene, m-dibromo benzene, m-diiodo benzene, 2, 4-dichlorotoluene, 2, 4-dibromo toluene, 2, 4-diiodo toluene, 3, 5-dichlorotoluene, 3, 5-dibromo toluene, 3, 5-diiodo toluene, 2, 6-dichlorotoluene, 2, 6-dibromo toluene, 2, 6-diiodo toluene, 2, 4-dichloro benzotrifluoride, 2, 4-dibromo benzotrifluoride, 2, 4-diiodo benzotrifluoride, 3, 5-dichloro benzotrifluoride, 3, 5-dibromo trifluoride, 3, 5-diiodo benzotrifluoride, 1, 3-dibromo - m-dichlorobenzene, 2, 4-dichlorotoluene, 3, 5-dichlorotoluene, 2, and 4-dichloro benzotrifluoride is desirable also in 2, 4, and 5,6-tetrafluoro benzene.

[0071] (3) Branching structure formation agent (C)

As a branching structure formation agent (C), for example The following general formula (1a'), the following general formula (2a'), The compound expressed with the following general formula (3a'), the following general formula (1b'), and the following general formula (2b') the following and order -- "a branching structure formation agent (1a)" and "a branching structure formation agent (2a)" -- At least one sort of branching structure formation agents chosen from the group which consists of calling it "a branching structure formation agent (3a)", "a branching structure formation agent (1b)", and "a branching structure formation agent (2b)" can be used.

[0072]

[Formula 46]



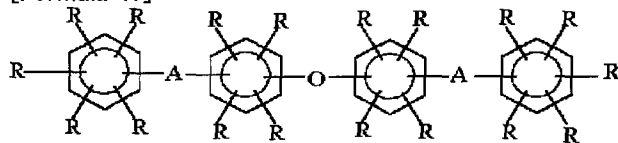
-- (1a')

(A is as having defined the formula (1a) among a formula, and R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, and a fluoro alkyl group independently.) however -- all -- at least three of R pieces are the same -- or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

Hereafter, in a general formula (1a') etc., a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, etc. are mentioned as an alkyl group. As a fluoro alkyl group, a trifluoromethyl radical, the Pentough RUORU ethyl group, etc. are mentioned.

[0073]

[Formula 47]

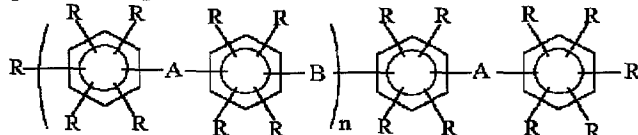


— (2a')

(A is as having defined the formula (1a) independently among a formula, and R is as having defined the formula (1a') independently.)

[0074]

[Formula 48]

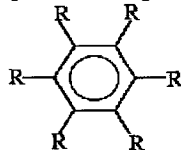


— (3a')

(A is as having defined the formula (1a) independently among a formula, B is as having defined the formula (3a) independently, and R is as having defined the formula (1a') independently.) n — two or more — desirable — 2-100 — it is the integer of 2-80 especially preferably.

[0075]

[Formula 49]

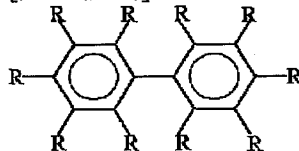


— (1b')

(R is a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a fluorine atom, an alkyl group, and a fluoro alkyl group independently among a formula.) however — all — at least three of R pieces are the same — or it differs and they are a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom.

[0076]

[Formula 50]



— (2b')

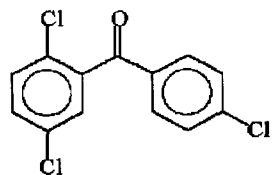
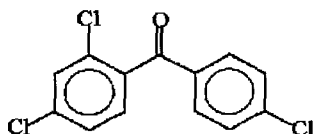
(R is as having defined the formula (1b') independently among a formula.)

Hereafter, in a general formula (1b') etc., a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, etc. are mentioned as an alkyl group. As a fluoro alkyl group, a trifluoromethyl radical, the Pentough RUORU ethyl group, etc. are mentioned.

[0077] As "a branching structure formation agent (1a)", the following can be mentioned, for example.

[0078]

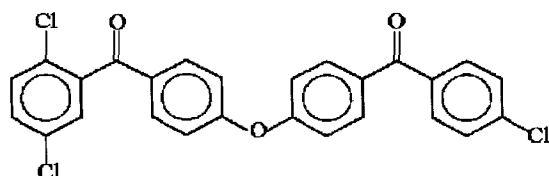
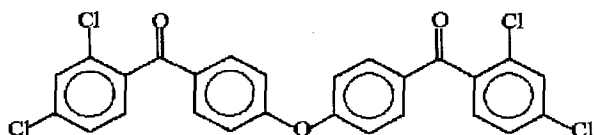
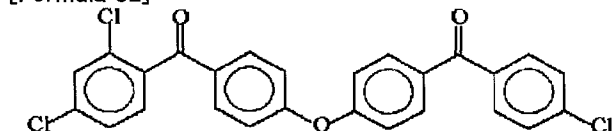
[Formula 51]



[0079] As "a branching structure formation agent (2a)", the following can be mentioned, for example.

[0080]

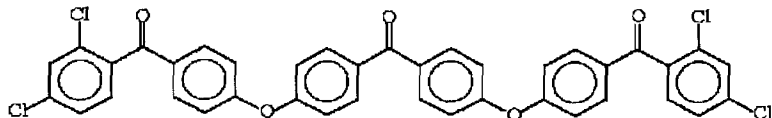
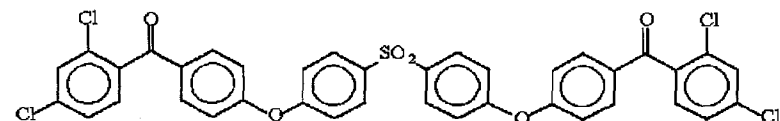
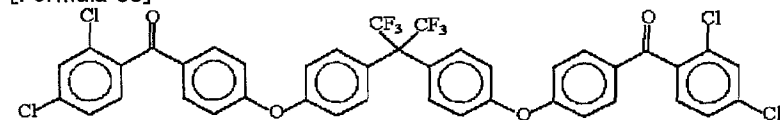
[Formula 52]



[0081] As "a branching structure formation agent (3a)", the following can be mentioned, for example.

[0082]

[Formula 53]



[0083] As "a branching structure formation agent (1b)", 1, 3, 5-trichlorobenzene, 1 and 3, and 5-TORIBUROMO benzene can be mentioned, for example. as "a branching structure formation agent (2b)" — 3, 5, a 4'-TORIKURORO biphenyl, and 3, 5 and 4 - TORIBUROMO biphenyl, '3, 5, 3', and a 5' - tetra-chloro biphenyl, 3 and 5, 3', 5'-tetrabromo biphenyl can be mentioned.

[0084] the total quantity of the monomer (A) which carries out copolymerization although the loadings of these branching structure formation agent (C) become the class of the monomer (A) to adopt and monomer (B) etc. with 4s levers, and a monomer (B) — receiving — 0.01 - five-mol % — desirable — 0.1 - five-mol % — more — desirable — 0.1 - three-mol % — it uses. More than at 5 mol %, branching structure becomes dense and it becomes a structure-of-cross-linkage object, and the insoluble copolymer section arises in a solvent, or branched chain is too short and hypoviscosity-ized effectiveness of a copolymer solution is not acquired. On the other hand, less than [0.01 mol %], there is too little branching and the hypoviscosity-ized effectiveness of a copolymer solution is not acquired. Moreover, although based also on the above-mentioned branching structure formation agent (1a') - (2b')

structure about the number of the halogens which a branching structure formation agent (C) has, 3-6 pieces are three pieces especially preferably 3-4 pieces preferably. If there are more said halogens than three pieces, by the case, branching structure will become dense, it will become a structure-of-cross-linkage object, and possibility that the insoluble copolymer section will arise in a solvent will become high.

[0085] (4) Molecular weight modifier (D)

The copolymerization system of reaction can be made to carry out little coexistence of the molecular weight modifier (D) other than the above-mentioned monomer (A), a monomer (B), and a branching structure formation agent (C) if needed. The molecular weight of the letter poly arylene system copolymer of branching with which especially this molecular weight modifier (D) is formed of the above-mentioned monomer (A) and a monomer (B) becomes high too much. As a result Although it is used in order to control the macromolecule quantification and to adjust molecular weight appropriately (reduction-izing) when the solvent insoluble section arises According to copolymerization conditions, such as a compounding ratio, a polymerization appending rate, etc. of the above-mentioned monomer (A), a monomer (B), and a branching structure formation agent (C), etc., since it may be necessary to use it, it is used for arbitration to the last.

[0086] Especially as this molecular weight modifier, although not limited, the monofunctional low molecular weight compound which has one halogen (except for a fluorine) is used. Preferably, a reactant viewpoint to a mono-halogenated-aromatics system compound is desirable. As this mono-halogenated-aromatics system compound, for example 4-chlorobenzo phenon, 4-chloro benzanilide, a chlorobenzene, a bromobenzene, 4-bromobenzo phenon, 4-BUROMO benzanilide, 4-chloro benzoic-acid phenyl, 4-BUROMO benzoic-acid phenyl, Benzoic-acid 4-chlorophenyl, benzoic-acid 4-BUROMO phenyl, [1-(4-chlorophenyl)-3-phenyl] hexafluoropropane, Although 4-chlorodiphenyl sulfone, 4-BUROMO diphenylsulfone, diphenyl (4-chlorophenyl) fluoro methane, etc. can be mentioned, 4-chlorobenzo phenon is desirable especially. When using a molecular weight modifier (D), the weighted averages of whenever [halogen (except for fluorine) organic-functions / of (Monomer A) (monomer B) branching structure formation agent (C) and a molecular weight modifier (D)] of the amount used are 1.7-2.0, and the amount preferably set to 1.9-2.0.

[0087] Under existence of a branching structure formation agent (C) (and need the above-mentioned molecular weight modifier (D)), copolymerization of the letter poly arylene system copolymer of branching of [manufacture of letter poly arylene copolymer of branching] this invention can be carried out by the coupling reaction of the above-mentioned monomer (A) and the above-mentioned monomer (B), and it can be compounded.

[0088] The catalyst used in case the letter poly arylene system copolymer of branching of this invention is manufactured It is a catalyst system containing a transition-metals compound. As this catalyst system (1) The compound (henceforth a ligand component) used as a transition-metals salt and a ligand or the transition metal complex (copper salt is included) with which coordination of the ligand was carried out, and (2) reducing agents are used as an indispensable component, and further, in order to gather a rate of polymerization, a "salt" may be added. here — as a transition-metals salt — nickel compounds, such as a nickel chloride, nickel bromide, nickel iodide, and nickel acetylacetonato, a palladium chloride, and bromination — cobalt compounds, such as iron compounds, such as palladium compounds, such as palladium and iodation palladium, ferric chloride, iron bromide, and iron iodide, a cobalt chloride, a cobalt bromide, and a cobalt iodide, etc. are mentioned. A nickel chloride, nickel bromide, etc. are [especially among these] desirable. Moreover, as a ligand component, although a triphenyl phosphine, 2, 2'-bipyridine, 1, 5-cyclo-octadiene, 1, and 3-bis(diphenyl phosphino) propane etc. is mentioned, triphenyl phosphine, 2, and a 2'-bipyridine are desirable. The compound which is the above-mentioned ligand component is one-sort independent, or can use two or more sorts together.

[0089] furthermore, as a transition metal complex with which coordination of the ligand was carried out beforehand For example, a nickel chloride screw (triphenyl phosphine), a nickel bromide screw (triphenyl phosphine), A nickel iodide screw (triphenyl phosphine), a nickel nitrate screw (triphenyl phosphine), A nickel chloride (2 and 2'-bipyridine), nickel bromide (2 and 2'-bipyridine), Nickel iodide (2 and 2'-bipyridine), nickel nitrate (2 and 2'-bipyridine), Although bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) nickel, tetrakis (triphenyl phosphite) nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) palladium, etc. are mentioned A nickel chloride screw (triphenyl phosphine) and a nickel chloride (2 and 2'-bipyridine) are desirable. Although iron, zinc, manganese, aluminum, magnesium, sodium, calcium, etc. are mentioned and the thing of them can be carried out, for example as the above-mentioned reducing agent which can be used for the above-mentioned catalyst system, zinc, magnesium, and manganese are desirable. By making acids, such as an organic acid, contact, these reducing agents can be activated more and can be used.

[0090] moreover, as a "salt" which can be used in a catalyst system A sodium fluoride, a sodium chloride, a sodium bromide, a sodium iodide, Sodium compounds, such as a sodium sulfate, a potassium fluoride, potassium chloride, Potassium compounds, such as a potassium bromide, potassium iodide, and potassium sulfate, Although ammonium compounds, such as tetraethylammonium fluoride, a tetraethylammonium chloride, a tetraethylammonium bromide, iodation tetraethylammonium, and sulfuric-acid tetraethylammonium, etc. are mentioned A sodium bromide, a sodium iodide, a potassium bromide, a tetraethylammonium bromide, and iodation tetraethylammonium are desirable.

[0091] A transition-metals salt or 0.0001-10 mols of transition metal complexes of the operating rate of each component in a catalyst system are usually 0.01-0.5 mols preferably to a total of one mol of each above-mentioned component. In less than 0.0001 mols, when a polymerization reaction does not fully advance but exceeds ten mols on the other hand, there is a problem that molecular weight falls. In a catalyst system, when using a transition-metals salt and a ligand component, 0.1-100 mols of operating rates of this ligand component are usually 1-10 mols preferably to one mol of transition-metals salts. In less than 0.1 mols, catalytic activity becomes inadequate, and on

the other hand, when it exceeds 100 mols, there is a problem that molecular weight falls.

[0092] Moreover, 0.1–100 mols of operating rates of the reducing agent in a catalyst system are usually 1–10 mols preferably to a total of one mol of each above-mentioned component. In less than 0.1 mols, when a polymerization does not advance enough but exceeds 100 mols on the other hand, there is a problem that purification of the polymer obtained becomes difficult. Furthermore, when using a "salt" for a catalyst system, 0.001–100 mols of the operating rate are usually 0.01–1 mol preferably to a total of one mol of each above-mentioned component. Less than 0.001 mols of the effectiveness of gathering a rate of polymerization are insufficient, and on the other hand, when it exceeds 100 mols, there is a problem that purification of the polymer obtained becomes difficult.

[0093] As a polymerization solvent which can be used for composition of the letter poly arylene system copolymer of branching, for example, a tetrahydrofuran, a cyclohexanone, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, gamma-butyrolactone, gamma-butyrolactam, etc. are mentioned, and a tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and a 1-methyl-2-pyrrolidone are desirable. As for these polymerization solvents, using, after fully drying is desirable. The concentration of the grand total of each above-mentioned component in a polymerization solvent is usually 5 – 40 % of the weight preferably one to 90% of the weight. Moreover, 0–200 degrees C of polymerization temperature at the time of carrying out the polymerization of the letter poly arylene system copolymer of branching are usually 50–120 degrees C preferably. Moreover, polymerization time amount is usually 1 – 40 hours preferably for 0.5 to 100 hours.

[0094] moreover, the molecular weight of the letter poly arylene system copolymer of sulfonation branching obtained by doing in this way — polystyrene equivalent weight average molecular weight — it is — 10×10^3 to $2,000 \times 10^3$ — it is 20×10^3 to $1,500 \times 10^3$ preferably. As for membrane formation nature, less than 10×10^3 are [that a crack occurs etc.] insufficient for a shaping film, and there is a problem also in an intensive property. On the other hand, when $2,000 \times 10^3$ is exceeded, there are problems, like solubility becomes inadequate and workability becomes a defect.

[0095] A sulfonation agent can be used for the letter poly arylene copolymer of branching obtained by the process which carried out [manufacture of letter poly arylene copolymer of sulfonation branching] ****, and it can consider as the letter poly arylene copolymer of sulfonation branching by introducing a sulfonic group with a conventional method. In order to introduce a sulfonic group, the above-mentioned letter copolymer of branching can be sulfonated on well-known conditions under a non-solvent or solvent existence using well-known sulfonation agents, such as a sulfuric anhydride, an oleum, a chlorosulfonic acid, a sulfuric acid, and a sodium hydrogensulfite.

[0096] As a solvent, halogenated hydrocarbon, such as tetrachloroethane besides ethers solvents, such as hydrocarbon solvents, such as n-hexane, a tetrahydrofuran, and dioxane, dimethylacetamide, dimethylformamide, and aprotic system polar solvents like dimethyl sulfoxide, a dichloroethane, chloroform, and a methylene chloride, etc. is mentioned, for example. Although especially a limit does not have reaction temperature, –50–200 degrees C is usually –10–100 degrees C preferably. Moreover, reaction time is usually 1 – 200 hours preferably for 0.5 to 1,000 hours.

[0097] Thus, the amount of sulfonic groups in the letter copolymer of sulfonic group content branching of this invention obtained is [g] 0.8–2.8mg Eq/g preferably 0.5–3mg Eq /. Ifg does not cover the expenses of proton conductivity in 0.5mg Eq /but g is exceeded in 3mg Eq /on the other hand, a hydrophilic property will improve, and it will become a water-soluble polymer, or will not result in water solubility, but endurance will fall [**]. The above-mentioned amount of sulfonic groups can be easily adjusted by changing combination with the class of a monomer (A) and monomer (B), or other components.

[0098] Although [manufacture of the proton conduction film] and the proton conduction film of this invention consist of the above-mentioned letter sulfonation copolymer of branching, they may use together the water of organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid and a phosphoric acid, and a carboxylic acid, and optimum dose etc. in addition to the above-mentioned letter sulfonation copolymer of branching.

[0099] In order to manufacture the conduction film of this invention, after dissolving the above-mentioned sulfonation copolymer in a solvent, the casting method fabricated in the shape of a film by casting is adopted. Here, as a solvent in the casting method, aprotic system polar solvents, such as dimethylacetamide, dimethylformamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned. Alcohols solvents, such as a methanol, may be further mixed by these solvents. The conduction film obtained by this invention is available on the conduction film of proton conductivity available to for example, the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the giant-molecule solid electrolyte for fuel cells, a display device, various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, ion exchange membrane, etc.

[0100]

[Example] [The synthetic example 1] (composition of oligomer)

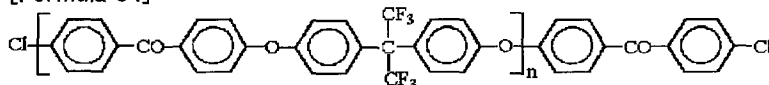
In an agitator, a thermometer, a cooling pipe, Dean-Stark tubing, and the flask of 3 openings of 1L which attached the three-way cock of nitrogen installation 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) – 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane (bisphenol A F) 67.3g (0.20 mols), 4 and 4'-dichloro benzophenone (4 and 4'-DCBP) 53.5g (0.213 mols), 71.9g (0.52 mols) of potassium carbonate, N,N-dimethylacetamide (DMAc) 300mL, and toluene 150mL were taken, and it heated all over an oil bath and under nitrogen-gas-atmosphere mind, and was made to react at 130 degrees C under churning. Azeotropy of the water generated by the reaction is carried out to toluene, and if it is made to react while Dean-Stark tubing removes out of a system, generation of water will no longer be accepted hardly in about 3 hours. Reaction temperature was gradually raised from 130 degrees C to 150 degrees C. Then, after removing a great portion of toluene and continuing a reaction at 150 degrees C for 10 hours, raising reaction temperature to 150 degrees C gradually, 4 and 4'-DCBP10.0g (0.040 mols) was added, and it reacted for further 5 hours. Filtration

removal of the precipitate of the inorganic compound which carried out the byproduction was carried out after cooling the obtained reaction mixture radiationally, and filtrate was thrown in in the methanol of 4L. The products which precipitated were collected the ** exception and it dissolved in tetrahydrofuran 300mL after desiccation. This was reprecipitated to methanol 4L and 95g (85% of yield) of the target compounds was obtained.

[0101] The number average molecular weight of the polystyrene conversion for which it asked by GPC (THF solvent) of the obtained polymer was 11,500, and weight average molecular weight was 27,000. It is alike and is shown. Moreover, the obtained polymer was meltable to THF, NMP, DMAc, a sulfolane, etc., Tg was 154 degrees C and pyrolysis temperature was 529 degrees C.

The obtained polymer is formula (II): [0102].

[Formula 54]



— Having the structure expressed with (II) was presumed and the average of n was calculated with 22.1 from this structure and the above-mentioned number average molecular weight.

[0103] An example 12, 5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxy benzophenone 70.87g (163mmol), The oligomer 59.80g (5.2mmol), 2, and 4, the 4'-TORIKURORO benzophenone which were obtained in the synthetic example 1 1.43g (5.0mmol), 4 and 4'-dichloro benzophenone 5.27g (21mmol), 4-chlorobenzo phenon 1.30g (6.0mmol), sodium iodide 3.90g (26mmol), Bis-triphenyl phosphine nickel dichloride 3.93g (6mmol), Triphenyl phosphine 21.0g (80mmol), zinc 31.4g (480mmol) Reflux cooling pipe, It puts into the three necked flask which attached the three-way cock, attaches to a 70-degree C oil bath, and is a N-methyl-2-pyrrolidone after a nitrogen purge and under nitrogen-gas-atmosphere mind. 320mL was added, the temperature of an oil bath was raised to 80 degrees C, and the reaction was started. It diluted with NMP200mL after the 5-hour reaction, 1:10 hydrochloric acids / methanol solution was filled with polymerization reaction mixture, the polymer was deposited, it washed and filtered, and the vacuum drying was carried out and white powder was obtained. Yield was 120.8g. Moreover, weight average molecular weight of the polystyrene conversion measured by GPC (THF solvent) It was 122,000.

[0104] Polymer obtained as mentioned above It is concentrated sulfuric acid to 50g. 500mL was added, at the room temperature, it stirred and the sulfonation reaction was performed for 24 hours. It poured after a reaction and into a lot of pure water, and the sulfonation polymer was deposited. Backwashing by water of a polymer was continued until it became near the neutrality, filtration recovered the sulfonation polymer, and the vacuum drying was carried out at 90 degrees C. Yield of a sulfonation polymer It was 58.7g. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.0mg Eq/g. Polymer sulfonation polymer furthermore obtained 15% solution of NMP and a methanol mixed solvent (50/50: volume ratio) was prepared using 30g. Solution viscosity It was 2,100 mPa-sec. The cast of the polymer solution was carried out using the doctor blade, the paint film was dried in 150-degree-C 1 hour for 100 degrees C and 30 minutes, and the film of 60 micrometers of desiccation thickness was prepared. a paint film front face — not sticky — drying — **** — a front face — the homogeneous film was obtained.

[0105] About the preparation monomer presentation of example 2 example 1, it is a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxy benzophenone. 81.84g (184mmol), Oligomer obtained in the synthetic example 1 g [80.50] (5.2mmol), 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone 0.57g (2.0mmol), 4-chlorobenzo phenon The amount of NMP which changes into 0.65g (3.0mmol), and is used for a reaction was changed into 360mL(s), and it reacted similarly. Yield of the obtained polymer It was 144.9g. Moreover, weight average molecular weight was 137,000.

[0106] It sulfonated using polymer 50g obtained like the example 1, and the 57.7g sulfonation polymer was obtained. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.1mg Eq/g. 15% solution of NMP and a methanol mixed solvent (50/50: volume ratio) was prepared using obtained polymer sulfonation polymer 30g. Solution viscosity It was 2,400 mPa-sec. From the solution, the cast was carried out using the doctor blade and the paint film was dried in 150-degree-C 1 hour for 100 degrees C and 30 minutes. a paint film front face — not sticky — drying — **** — a surface front face — the homogeneous film was obtained.

[0107] The preparation monomer presentation of example 3 example 1 2, 5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxy benzophenone 43.53g (100 mmol), 2 and 2-screw (4-[4-(4-chloro benzoyl) phenoxy] phenyl) - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane 70.43g (92 mmol), 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone 0.86g (3.0 mmol), 4-chlorobenzo phenon The amount of NMP which changes into 1.08g (5.0 mmol), and is used for a reaction was changed into 260mL(s), and it reacted similarly. Yield of the obtained polymer It was 99.3g. Moreover, weight average molecular weight was 142,000.

[0108] It sulfonated using polymer 50g like the example 1, and the 58.4g sulfonation polymer was obtained. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer prepared 15% solution of NMP and a methanol mixed solvent (50/50: volume ratio) using polymer sulfonation polymer 30g which may have been 2.0mg Eq/g. Solution viscosity It was 2,700 mPa-sec. From the solution, the cast was carried out using the doctor blade and the paint film was dried in 150-degree-C 1 hour for 100 degrees C and 30 minutes. a paint film front face — not sticky — drying — **** — a front face — the homogeneous film was obtained.

[0109] About the preparation monomer presentation of example 4 example 1, it is a 2 and 5-dichloro-4-phenoxy benzophenone. 61.08g (178 mmol), 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone 0.57g (2.0 mmol), 4 and 4'-dichloro benzophenone 4.02g (16 mmol), 4-chlorobenzo phenon The amount of NMP which replaces with 0.87g (4.0 mmol), and is used for a reaction was changed into 250mL(s), and it reacted similarly. The yield of the obtained polymer was

51.2g. Moreover, weight average molecular weight was 146,000.

[0110] It sulfonated using polymer 50g like the example 1, and the 61.7g sulfonation polymer was obtained. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.4mg Eq/g. 15% solution of NMP and a methanol mixed solvent (50/50: volume ratio) was prepared using obtained polymer sulfonation polymer 30g. Solution viscosity It was 2,800 mPa-sec. From the solution, the cast was carried out using the doctor blade and the paint film was dried in 150-degree-C 1 hour for 100 degrees C and 30 minutes. The paint film front face was not sticky, and was dried, the surface front face dried, and the homogeneous film was obtained.

[0111] A polymerization and sulfonation were performed similarly, without using the 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone used in the example of comparison 1 example 1. The weight average molecular weight of the poly arylene before sulfonation was 120,000. NMP/methanol: Use 50/50 (volume ratio) for a solvent, and it is a sulfonation polymer. 15% of solution was prepared. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.0mg Eq/g. Solution viscosity was 3,500 mPa-sec. It dried by creating a paint film with the doctor blade similarly. On the same desiccation conditions as an example 1, the paint film front face was not fully dried.

[0112] A polymerization and sulfonation were performed similarly, without using the 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone used in the example of comparison 2 example 2. The weight average molecular weight of the poly arylene before sulfonation was 129,000. NMP/methanol whose sulfonation equivalents of a sulfonation polymer were 2.1mg equivalent / gg: 50/50 (volume ratio) was used for the solvent, and the sulfonation polymer 15% solution was prepared. Solution viscosity was 2,800 mPa-sec. It dried by creating a paint film with the doctor blade like the example 2. Stripe nonuniformity appeared in the paint film front face, and it was not fully dry.

[0113] A polymerization and sulfonation were performed similarly, without using the 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone used in the example of comparison 3 example 3. The weight average molecular weight of the poly arylene before sulfonation was 124,000. The sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.0mg Eq/g. The weight average molecular weight of the poly arylene before sulfonation was 139,000. NMP/methanol: 50/50 (volume ratio) was used for the solvent, and the sulfonation polymer 15% solution was prepared. Solution viscosity was 3,700 mPa-sec. It dried by creating a paint film with the doctor blade like the example 3. The paint film front face is sticky and was not fully dried.

[0114] A polymerization and sulfonation were performed similarly, without using the 2, 4, and 4'-TORIKURORO benzophenone used in the example of comparison 4 example 4. The weight average molecular weight of the poly arylene before sulfonation was 134,000. NMP/methanol whose sulfonation equivalent of a sulfonation polymer was 2.4mg Eq/g: 50/50 (volume ratio) was used for the solvent, and the sulfonation polymer 15% solution was prepared. Solution viscosity was 4,200 mPa-sec. It dried by creating a paint film with the doctor blade similarly. On the same desiccation conditions as an example 4, the paint film front face was not fully dried. Moreover, stripe nonuniformity had appeared in the front face.

[0115]

[Effect of the Invention] Although toughness and hot water resistance cannot fall easily even if the letter poly arylene system copolymer of branching obtained by this invention has high toughness since it has flexibility structure in a principal chain, and it sulfonates Furthermore, after being sulfonated, it sets at the membrane formation process which faces dissolving the letter poly arylene copolymer of sulfonation branching in a solvent, forms membranes by the casting method, and obtains the proton conduction film. The problem of a bubble omission or the drying time is solved and it has the description that a film without stripe nonuniformity can be obtained. And the proton conduction film obtained by this invention is available as conduction film, such as the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the giant-molecule solid electrolyte for fuel cells, a display device, various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, and ion exchange membrane, and the industrial meaning is size very much.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113226

(P2003-113226A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 J 0 3 2
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 4
// H 0 1 M 6/18		6/18	E 5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-307430(P2001-307430)

(22) 出願日 平成13年10月3日 (2001.10.3)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 山川 芳孝

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分岐状ポリアリーレン系共重合体の製法、スルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体の製法およびスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体からなるプロトン伝導膜

(57) 【要約】

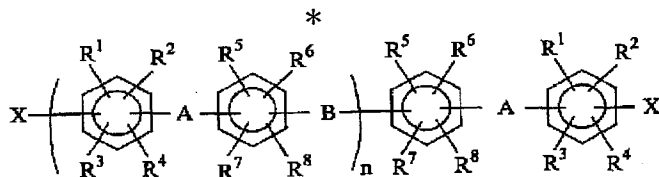
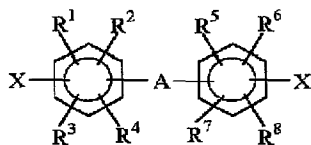
【課題】 ポリマー溶液をキャスト法により成膜してプロトン伝導膜を得る成膜工程において、泡抜けや乾燥時間の問題が解消され、スジムラのないフィルムを得ることができるスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体を提供すること。

【解決手段】 2種以上の特定のジハロゲン化芳香族系化合物をカップリング反応により共重合させる際に、ハロゲンを3個以上有する芳香族系低分子量化合物を分岐構造形成剤として共存させて得られた、分岐構造を有する芳香族系共重合体、これをスルホン化したスルホン化共重合体、および該スルホン化共重合体からなるプロトン伝導膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) 下記一般式 (1 a) で表される化合物、下記一般式 (2 a) で表される化合物および下記一般式 (3 a) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の、フッ素以外のハロゲン原子を 2 個有するモノマー (A) と、 (II) 下記一般式 (1 b) で表される化合物、下記一般式 (2 b) で表される化合物、下記一般式 (3 b) で表される化合物および下記一般式 (4 b) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の、フッ素以外のハロゲン原子を 2 個有するモノマー (B) とを、カップリング反応により共重合させるに際して、 (III) 下記一般式 (1 a') で表される化合物、下記一般式 (2 a') で表される化合物、下記一般式 (3 a') で表される化合物、下記一般式 (1 b') で表される化合物および下記一般式 (2 b') で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の、フッ素以外のハロゲン原子を 3 個以上有する分岐構造形成剤 (C) を共存させて、上記共重合を行うことを特徴とする分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

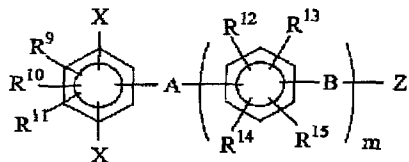
【化 1】



… (3 a)

(式中、X、A、 $R^1 \sim R^8$ は独立に式 (1 a) に関して定義したとおりであり、B は独立に電子供与性の原子または 2 価の基であり、n は 2 以上の整数である。)

【化 4】



… (1 b)

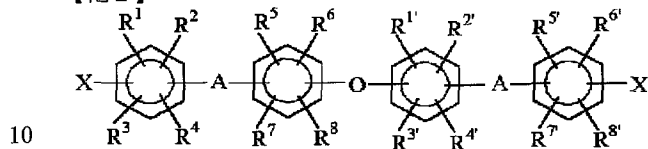
(式中、X、A は式 (1 a) に関して定義したとおりであり、B は式 (3 a) に関して定義したとおりであり、 $R^9 \sim R^{15}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Z はアリール基であり、m は 0、1 または 2 の整数である。)

【化 5】

* … (1 a)

(式中、X は独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、A は電子吸引性の基であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【化 2】

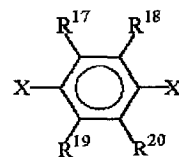


… (2 a)

(式中、X、 $R^1 \sim R^8$ は、式 (1 a) に関して定義したとおりであり、A は独立に式 (1 a) に関して定義したとおりであり、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【化 3】

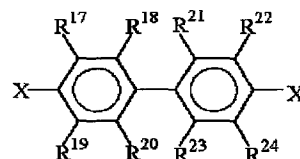
20



… (2 b)

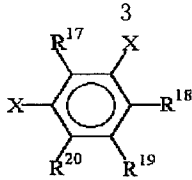
【化 6】

40



… (3 b)

【化 7】

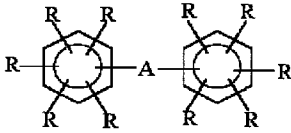


… (4 b)

(上記一般式 (2 b)、(3 b) および (4 b) 中、X は独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

10

【化 8】



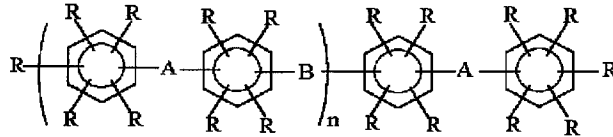
… (1 a')

(式中、A は電子吸引性の基であり、R は独立に水素原子

… (2 a')

(式中、A は独立に式 (1 a') に関して定義したとおりであり、R は独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【化 10】

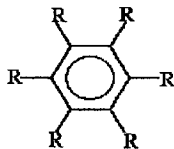


… (3 a')

(式中、A は独立に式 (1 a') に関して定義したとおりであり、B は独立に電子供与性の原子または 2 価の基であり、R は独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。n は 2 以上の整数である。)

30

【化 11】

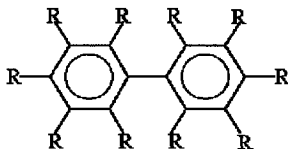


… (1 b')

(式中、R は独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

40

【化 12】

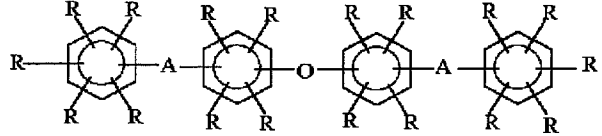


… (2 b')

4

* 子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【化 9】



(式中、R は独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

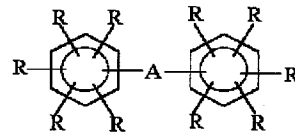
【請求項 2】前記モノマー (A) および前記モノマー

(B) の合計量に対して、前記分岐構造形成剤 (C) を 0.01~5 モル% 用いて共重合を行うことを特徴とする請求項 1 記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

【請求項 3】前記分岐構造形成剤 (C) が下記一般式

(1 a') で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

【化 13】



… (1 a')

(式中、A は電子吸引性の基であり、R は独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基である。ただし、全 R のうち少なくとも 3 個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【請求項 4】前記化合物が、2,4,4'-トリクロロベンゾ

50

フェノンであることを特徴とする請求項3記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

【請求項5】さらに、分子量調節剤(D)を共存させて共重合を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれか一項記載の方法で製造された分岐状ポリアリーレン系共重合体をスルホン化剤を用いてスルホン化することを特徴とする分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体の製造方法。

【請求項7】請求項6記載の製造方法で得られた分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体。

【請求項8】スルホン酸基を0.5～3.0ミリグラム当量/g含有することを特徴とする請求項7記載の分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体。

【請求項9】請求項7または8記載の分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体からなるプロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法およびスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法および得られたスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体からなるプロトン伝導膜に関する。プロトン伝導膜は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに有用であることが知られている。

【0002】

【従来の技術】電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・省電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が十分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン(デュボン社製)を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー [Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490～2492(1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735～736(1994)、Polymer P

reprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730(1993)]などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ十分でないことに加え、耐久性や高温(100℃以上)でプロトン伝導性が低下してしまうこと、スルホン化により脆化し、機械的強度が低下すること、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が十分満足のいくものとはいえなかったり、含水ポリマー構造に起因する稼働中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るといった問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】米国特許第5,403,675号明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、フェニレン連鎖からなる芳香族化合物を重合して得られるポリマー(同明細書カラム9記載の構造)を主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度が向上するものの、同時に得られるスルホン化ポリマーの機械的性質、例えば破断伸び、耐折り曲げ性等の靱性や耐熱水性は著しく損なわれる。

【0006】また、スルホン化ポリアリーレン系重合体からプロトン伝導膜を得る際には、通常、前記重合体を溶剤に溶解して得られた溶液を基体上にキャストイングして成膜加工を行うが、機械的性質を向上させようとして、より分子量の高い重合体を用いると溶液粘度が上昇する結果、溶液の脱泡処理が困難になったり、また、乾燥工程に時間がかかったり、成膜して得られたフィルム表面に筋状のむらが入りやすくなるなど成膜加工上の問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、主鎖中に屈曲性構造を有するために靱性が高く、スルホン化しても靱性および耐熱水性が低下しにくい重合体、該重合体をスルホン化して得られるスルホン酸基含有重合体を提供することであり、特に、主としてプロトン伝導膜を得る際に上述した成膜加工上の問題がないスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体を提供することを目的としたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一に、

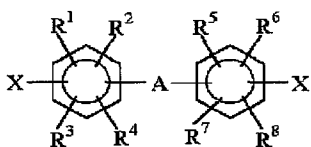
(I) 下記一般式(1a)で表される化合物、下記一般式(2a)で表される化合物および下記一般式(3a)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の、フッ素以外のハロゲン原子を2個有するモノマー(A)と、(II) 下記一般式(1b)で表される化合

物、下記一般式(2b)で表される化合物、下記一般式(3b)で表される化合物および下記一般式(4b)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の、フッ素以外のハロゲン原子を2個有するモノマー

(B)とを、カップリング反応により共重合させるに際して、(III)下記一般式(1a')で表される化合物、下記一般式(2a')で表される化合物、下記一般式(3a')で表される化合物、下記一般式(1b')で表される化合物および下記一般式(2b')で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の、フッ素以外のハロゲン原子を3個以上有する分岐構造形成剤(C)を共存させて、上記共重合を行うことを特徴とする分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造方法を提供する。

【0009】

【化14】



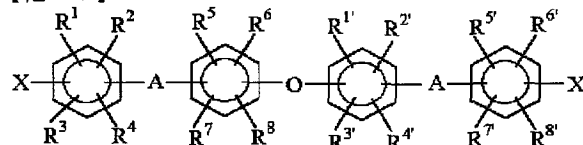
10

*... (1a)

(式中、Xは独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、Aは電子吸引性の基であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【0010】

【化15】

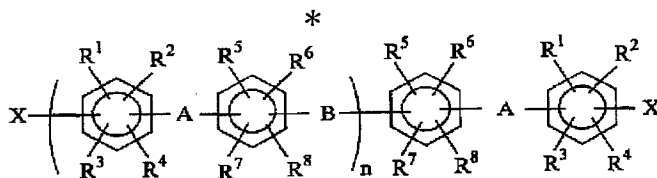


... (2a)

(式中、X、 $R^1 \sim R^8$ は、式(1a)に関して定義したとおりであり、Aは独立に式(1a)に関して定義したとおりであり、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【0011】

【化16】



20

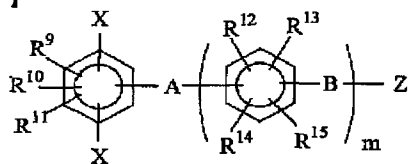
... (3a)

(式中、X、A、 $R^1 \sim R^8$ は独立に式(1a)に関して定義したとおりであり、Bは独立に電子供与性の原子または2価の基であり、nは2以上の整数である。)

30

【0012】

【化17】

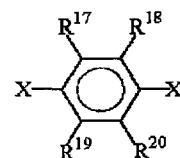


... (1b)

(式中、X、Aは式(1a)に関して定義したとおりであり、Bは式(3a)に関して定義したとおりであり、 $R^9 \sim R^{15}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Zはアリール基であり、mは0、1または2の整数である。)

【0013】

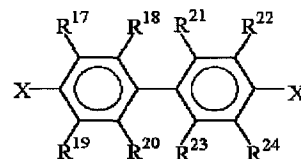
【化18】



... (2b)

【0014】

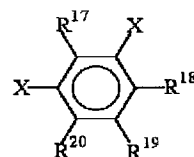
【化19】



... (3b)

【0015】

【化20】



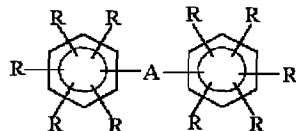
... (4b)

50 (上記一般式(2b)、(3b)および(4b)中、X

は独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。）

【0016】

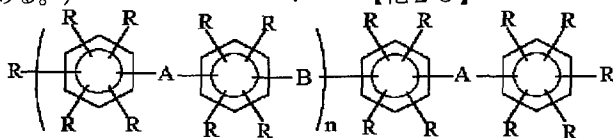
【化21】



… (1 a')

(式中、Aは電子吸引性の基であり、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

*

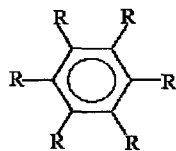


… (3 a')

(式中、Aは独立に式(1 a')に関して定義したとおりであり、Bは独立に電子供与性の原子または2価の基であり、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。nは2以上の整数である。)

【0019】

【化24】

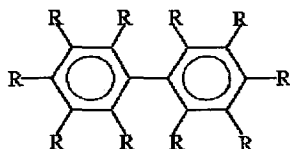


… (1 b')

(式中、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【0020】

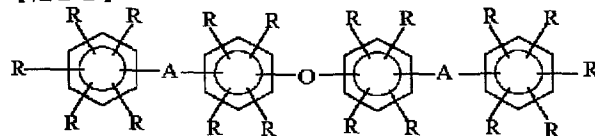
【化25】



… (2 b')

* 【0017】

【化22】

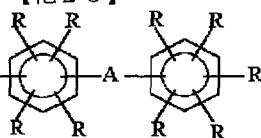


… (2 a')

(式中、Aは独立に式(1 a')に関して定義したとおりであり、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【0018】

【化23】



(式中、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【0021】該方法は、電子吸引性基を有し、独立に2個の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子（以下、単に「ハロゲン」という）を有するモノマー（A）（このモノマー（A）は、本件共重合体の主鎖に屈曲性を付与し、靱性の向上に寄与するものである）と、共重合体主鎖において主としてスルホン化される部位となる2個のハロゲンを有するモノマー（B）とをカップリング反応により共重合させるに際して、ハロゲンを3個以上有する分岐構造形成剤（C）を共存させることを特徴とするものである。

【0022】該分岐構造形成剤（C）を共重合反応系に共存させると、例えば、モノマー（A）およびモノマー（B）からなる主として直鎖状構造共重合体鎖が、分岐構造形成剤を中心に3方向以上に形成されるようになる。こうして得られた分岐状ポリアリーレン系共重合体は、その後、スルホン化されるのであるが、得られたスルホン化分岐状ポリアリーレン共重合体を溶剤に溶解してキャスト法により成膜してプロトン伝導膜を得る際に、たとえ高分子量体であっても、分子量が同等である直鎖状共重合体と比較して溶液粘度が低いポリマー溶液を得ることができるため、共重合体の高分子量化に伴う成膜工程における泡抜けや乾燥時間の問題が解消され、良好なスジムラのないフィルムを得ることができるようになる。

【0023】本発明は、第二に、上記方法で製造された分岐状ポリアリーレン系共重合体をスルホン化剤を用いてスルホン化することを特徴とする分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体の製造方法を提供する。そこで、本発明は、第三に、上記方法で製造された分岐状ポリアリーレン系共重合体をスルホン化剤を用いてスルホン化することを特徴とする分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体の製造方法で得られた分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体を提供する。そして、本発明は、第四に、上記分岐状スルホン化ポリアリーレン系共重合体からなるプロトン伝導膜を提供する。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造】

(1) モノマー (A)

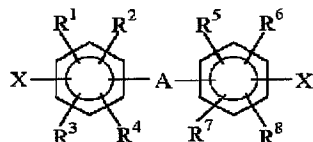
ハロゲンに2有するモノマー (A) としては、例えば、下記一般式 (1a)、下記一般式 (2a) および下記一般式 (3a) で表される化合物 (以下、順に、「モノマー (1a)」、「モノマー (2a)」、「モノマー (3a)」) という 3 種類から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを用いることができる。(なお、モノマー (1a) ~ モノマー (3a) において、ハロゲン (X) にかえて下記式 (d) で表される基を有するものを用いてもよい。

$-\text{OSO}_2\text{Y}$ … (d)

(式中、Y はアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基である)

【0025】

【化26】



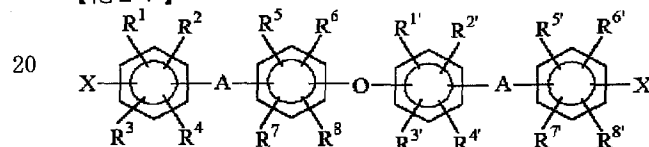
* … (1a)

(式中、X は独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、A は電子吸引性の基であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である)

【0026】A は、電子吸引性の基であり、 $>\text{CO}$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここでここで、p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ などが挙げられる。なお、電子吸引性の基とは、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基の m 位の場合、0.06 以上、p 位の場合、0.01 以上の値となる基をいう。以下、一般式 (1a) 等において、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。

【0027】

【化27】

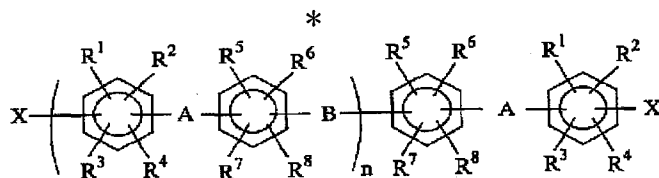


… (2a)

(式中、X、 $R^1 \sim R^8$ は、式 (1a) に関して定義したとおりであり、A は独立に式 (1a) に関して定義したとおりであり、 $R^{1'} \sim R^{8'}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

30 【0028】

【化28】



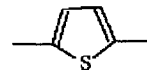
… (3a)

(式中、X、A、 $R^1 \sim R^8$ は独立に式 (1a) で定義したとおりであり、B は独立に電子供与性の原子または 2 価の基であり、n は 2 以上、好ましくは 2 ~ 100、特に好ましくは 2 ~ 80 の整数である。)

B は、電子供与性の基又は原子であり、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、

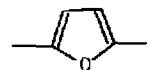
【0029】

【化29】



【0030】

【化30】



などが挙げられる。

【0031】ここで、モノマー (1a) として、例えば、次のものを挙げるができる。

(A1-1) 4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブromoベンゾフェノン、2,4'-ジブromoベンゾフェノン、3,3'-ジブromoベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-ジヨードベンゾフェノン

(A1-2) 4,4'-ジクロロベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンズアニリド、3,4'-ジクロロベンズアニリド、4,4'-ジブromoベンズアニリド、3,3'-ジブromoベンズアニリド、3,4'-ジブromoベンズアニリド、4,4'-ジヨードベンズアニリド、3,3'-ジヨードベンズアニリド、3,4'-ジヨードベンズアニリド

【0032】(A1-3) ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(クロロフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン；ビス(ブromoフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ブromoフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ブromoフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ブromoフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ブromoフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ブromoフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ブromoフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ブromoフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ブromoフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ブromoフェニル)エイコサフルオロデカン；ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨードフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨードフェニル)エイコサフルオロデカン

【0033】(A1-4) 2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ブromoフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ブromoフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン

(A1-5) 4-クロロ安息香酸4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸4-クロロフェニル、4-ブromo安息香酸4-ブromoフェニル、4-ブromo安息香酸3-ブromo

フェニル、3-ブromo安息香酸3-ブromoフェニル、3-ブromo安息香酸4-ブromoフェニル

【0034】(A1-6) ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブromoフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブromoフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル)スルホキシド

(A1-7) ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブromoフェニル)スルホン、ビス(3-ブromoフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン

【0035】ここで、モノマー(2a)として、例えば、次のものを挙げることができる。

(A2-1) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブromoベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブromoベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル

【0036】(A2-2) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブromoベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブromoベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブromoベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ブromoベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル

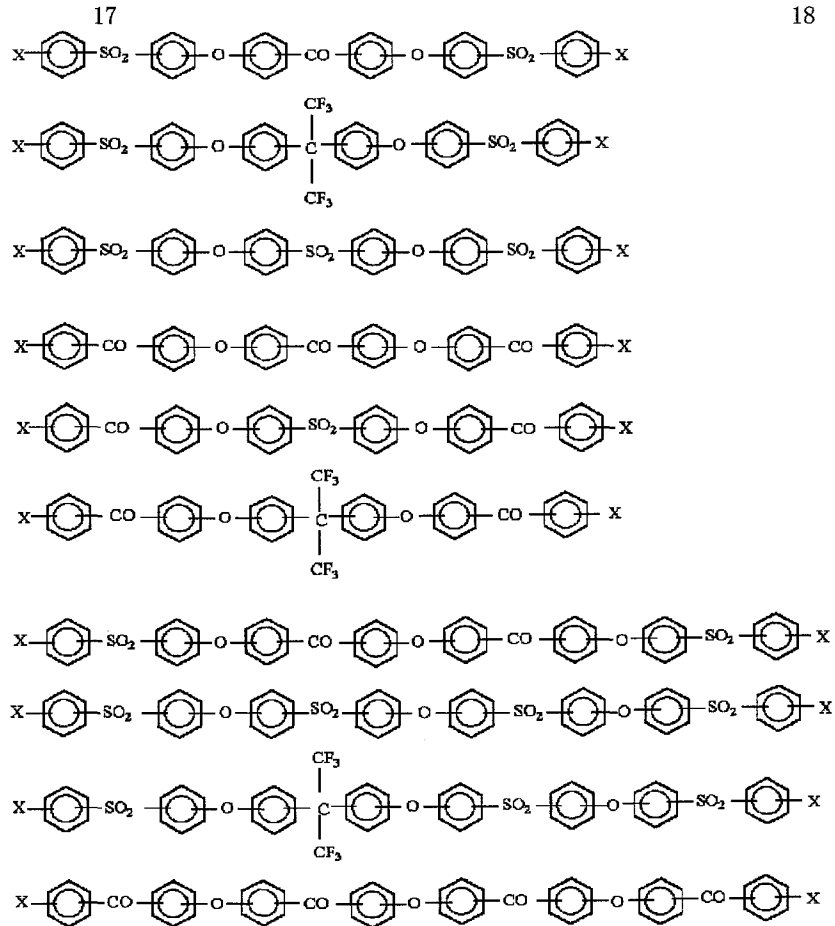
【0037】(A2-3) 4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル

【0038】(A2-4) 4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフ

【0040】(A2-6) 4,4'-ビス [(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4,4' ビス [(3-クロロフェニル)テトラフルオロエチル] ジフェニ

【0041】ここで、モノマー（3a）として、例えば、2,2-ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]スルホン、及び下記の化学式で示される化合物が挙げられる。

【0 0 4 2】
【化3 1】



〔上記式中、Xは一般式（3a）に関して定義したとおりである。〕

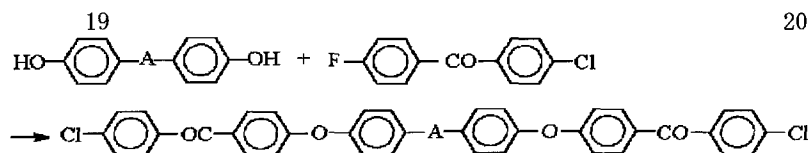
【0043】モノマー（3a）は、例えば、次のような反応により、合成することができる。まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシドのような誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。

【0044】通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1ないしは2倍当量を使用する。好ましくは、1.2～1.5倍当量の使用である。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサシクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,

4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2から4倍モル、好ましくは2.2から2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としてもよい。反応温度は60℃から300℃で、好ましくは80℃～250℃の範囲である。反応時間は15分から100時間、好ましくは1時間から24時間の範囲である。最も好ましい方法としては、式（I）：

【0045】

【化32】



… (I)

[式中、Aは一般式(1a)に関して定義したとおりである。]で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシ

ドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。
【0046】または特開平2-159号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンフェノールとで求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応から目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノール化合物は置換されていても良いが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが、好ましく、使用可能なアルカリ金属化合物は上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール1モルに対し、1.2～2倍モルである。

【0047】反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロライドを反応させる。クロロ安息香酸クロライドはビスフェノキシ化合物に対し、2～4倍モル、好ましくは2.2～3倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物1モルに対し、1.1から2倍当量使用する。反応時間は15分から10時間の範囲で、反応温度は-20℃から80℃の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、

クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることが出来る。このようにして得られるモノマー(3a)は、IR、NMR、元素分析などにより、その構造を確認することができる。

【0048】本発明で使用できる一般式(3a)で示されるハロゲン化合物はn=2で示される単量体の他、nが2よりも大きなオリゴマーないしポリマーも使用できる。これらのオリゴマーないしポリマーは、例えば、一般式(3a)において電子供与性基Bであるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基Aである、>C=O、-SO₂-, および/または>C(CF₃)₂とを組み合わせ、具体的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と過剰の4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。得られたオリゴマーないしポリマーはポリマーの一般的な精製方法、例えば、溶解-沈殿の操作によって行うことができる。分子量の調整は、過剰の芳香族ジクロライドとビスフェノールとの反応モル比によって行う。芳香族ジクロライドが過剰にあるため、得られるオリゴマー、ポリマーの分子末端は芳香族クロライドになっている。得られたオリゴマー、ポリマーの分子量はGPC、また、オリゴマーであれば、NMRからは数平均分子量を求めることができる。

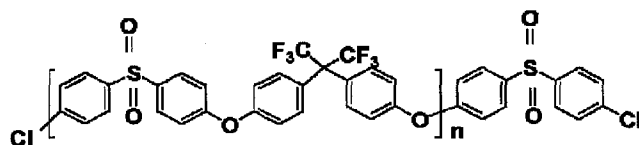
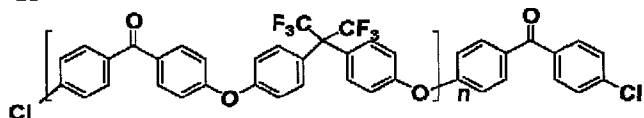
【0049】具体的な分子末端に芳香族クロライドを有したオリゴマー、またはポリマーの構造として以下のものを挙げることができる。

【0050】

【化33】

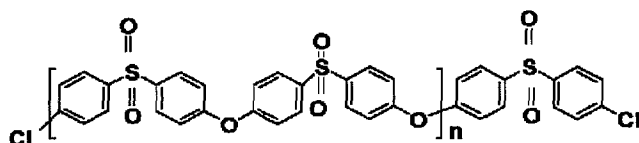
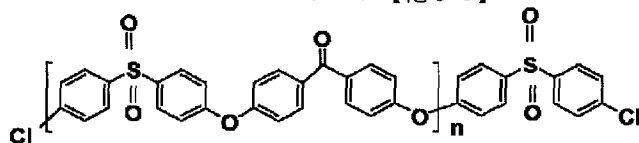
21

22



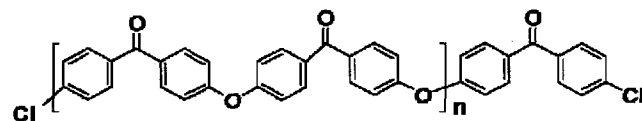
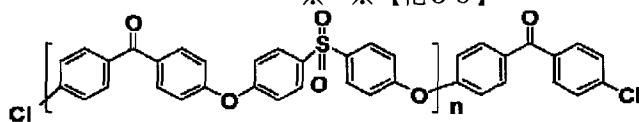
【0051】

* * 【化34】



【0052】

※ ※ 【化35】

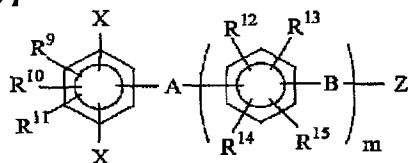


【0053】 (2) モノマー (B)

ハロゲンを2有するモノマー (B) としては、例えば、下記一般式 (1 b)、下記一般式 (2 b) 下記一般式 (3 b)、および下記一般式 (4 b) で表される化合物 (以下、順に、「モノマー (1 b)」、「モノマー (2 b)」、「モノマー (3 b)」、「モノマー (4 b)」 40 という) からなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを用いることができる。

【0054】

【化36】



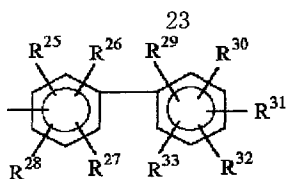
… (1 b)

(式中、X、Aは式 (1 a) に関して定義したとおりであり、Bは式 (3 a) で定義したとおりであり、 $R^9 \sim R^{15}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Zはアリール基であり、mは0、1または2の整数である。) 以下、一般式 (1 b) 等において、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオールエチル基などが挙げられる。

【0055】また、Zにより表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、式：

【0056】

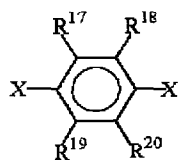
【化37】



[式中、 $R^{25} \sim R^{32}$ は同一又は異なり水素原子、フッ素原子又はアルキル基であり、アルキル基としては一般式 (1b) において例示したものが挙げられる。]で表されるビフェニル基が挙げられる。

【0057】

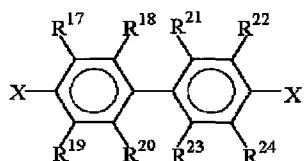
【化38】



… (2b)

【0058】

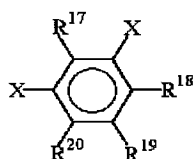
【化39】



… (3b)

【0059】

【化40】



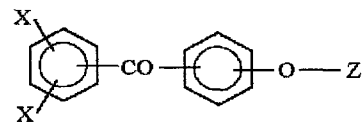
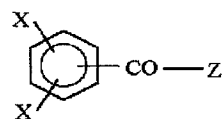
… (4b)

(上記一般式 (2b)、(3b) および (4b) 中、X は独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

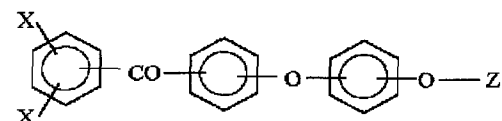
【0060】ここで、モノマー (1b) として、例えば、次のものを挙げることができる。

【0061】

【化41】



10

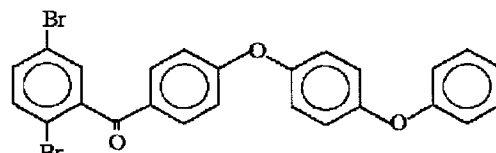
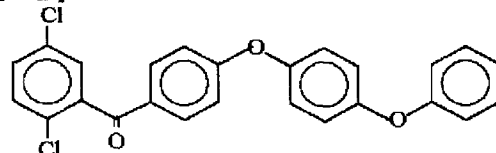


[式中、X及びZは式 (1b) に関して定義したとおりである。]

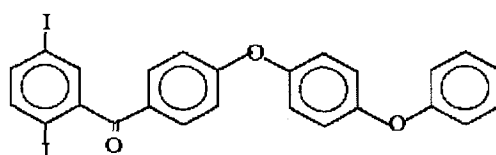
【0062】さらに具体的には、モノマー (1b) の例としては、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル2,4-ジクロロベンゾエート、また、下記式で表されるものが挙げられる。

【0063】

【化42】



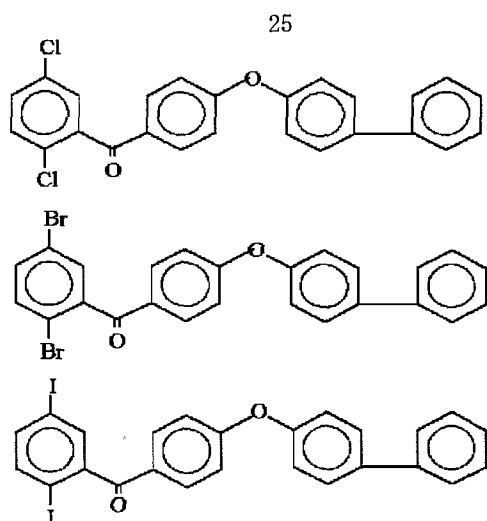
30



【0064】

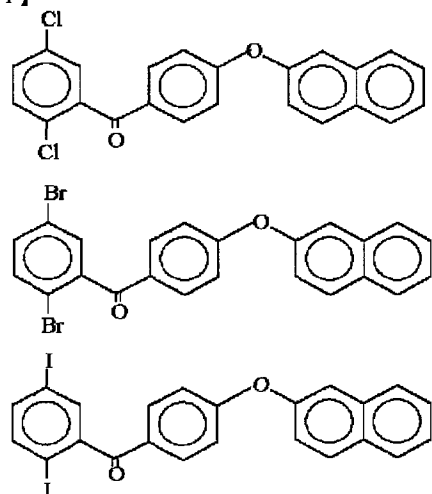
【化43】

40



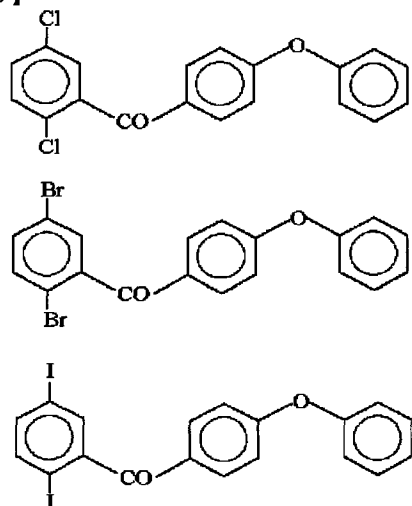
【0065】

【化44】



【0066】

【化45】



【0067】モノマー (1b) は、例えば、2,5-ジクロ

26

ロ-4'-[(4-フェノキシ)フェノキシ]ベンゾフェノン为例にとると、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンとp-フェノキシフェノールとを出発反応原料とし、これに炭酸カリウムを加えて反応性の高いフェノキシドに変え、また反応溶媒として、ジメチルアセトアミド、トルエン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系双極子極性溶媒などを用い、反応温度80~200℃で1~30時間反応させることにより、合成することができる。モノマー (1b) としては、溶解性、

10 高分子量化の面から、ジクロロ安息香酸誘導体、例えば2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル2,4-ジクロロベンゾエートを使用することが好ましい。

【0068】ここでモノマー (2b) としては、例えば次のものが挙げられる。p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジプロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジプロモ-p-キシレン、2,5-ジヨード-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジプロモベンゾトリフルオライド、2,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジプロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン中でも、p-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライドが好ましい。

【0069】ここでモノマー (3b) としては、次のものが挙げられる。4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジクロロオクタフルオロビフェニル中でも、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジプロペニルビフェニルが好ましい。

40 【0070】ここでモノマー (4b) としては、次のものが挙げられる。m-ジクロロベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジプロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジプロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジプロモトルエン、2,6-ジヨードトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジプロモベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジプロモトリフルオラ

50

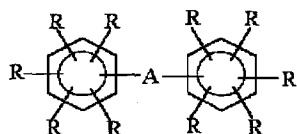
ロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン中でも、m-ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライドが好ましい。

【0071】(3) 分岐構造形成剤 (C)

分岐構造形成剤 (C) としては、例えば、下記一般式 (1 a')、下記一般式 (2 a')、下記一般式 (3 a')、下記一般式 (1 b') および下記一般式 (2 b') で表される化合物 (以下、順に、「分岐構造形成剤 (1 a')」、「分岐構造形成剤 (2 a')」、「分岐構造形成剤 (3 a')」、「分岐構造形成剤 (1 b')」、「分岐構造形成剤 (2 b')」という) からなる群から選ばれる少なくとも1種の分岐構造形成剤を用いることができる。

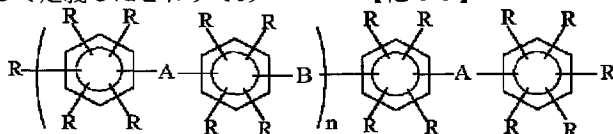
【0072】

【化46】



… (1 a')

(式中、Aは式 (1 a) に関して定義したとおりである。*)

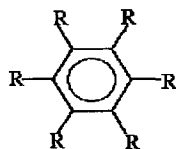


… (3 a')

(式中、Aは独立に式 (1 a) に関して定義したとおりであり、Bは独立に式 (3 a) に関して定義したとおりであり、Rは独立に式 (1 a') に関して定義したとおりである。nは2以上、好ましくは2~100、特に好ましくは2~80の整数である。)

【0075】

【化49】



… (1 b')

(式中、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

【0076】

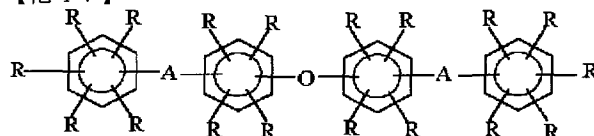
【化50】

*り、Rは独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基である。ただし、全Rのうち少なくとも3個は、同一または異なり、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)

以下、一般式 (1 a') 等において、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオールエチル基などが挙げられる。

【0073】

【化47】

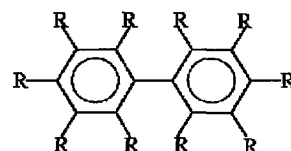


… (2 a')

(式中、Aは独立に式 (1 a) に関して定義したとおりであり、Rは独立に式 (1 a') に関して定義したとおりである。)

【0074】

【化48】



… (2 b')

(式中、Rは独立に式 (1 b') に関して定義したとおりである。)

以下、一般式 (1 b') 等において、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオールエチル基などが挙げられる。

【0077】「分岐構造形成剤 (1 a')」としては、例えば、次のものを挙げるることができる。

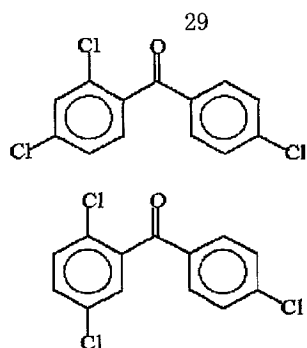
【0078】

【化51】

*【0081】「分岐構造形成剤（3a'）」としては、例えば、次のものを挙げることができる。

【0082】

【化53】

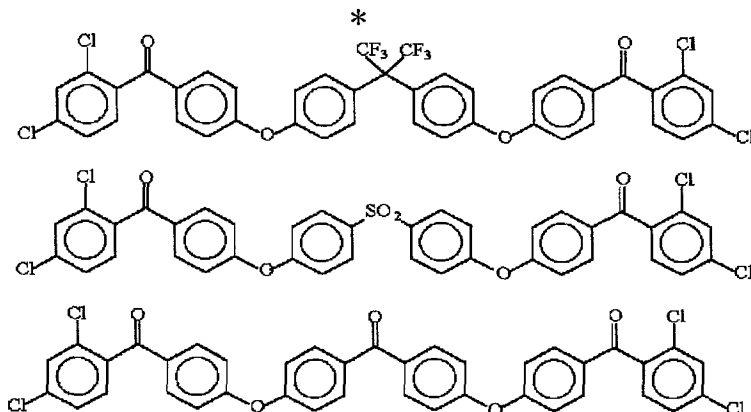
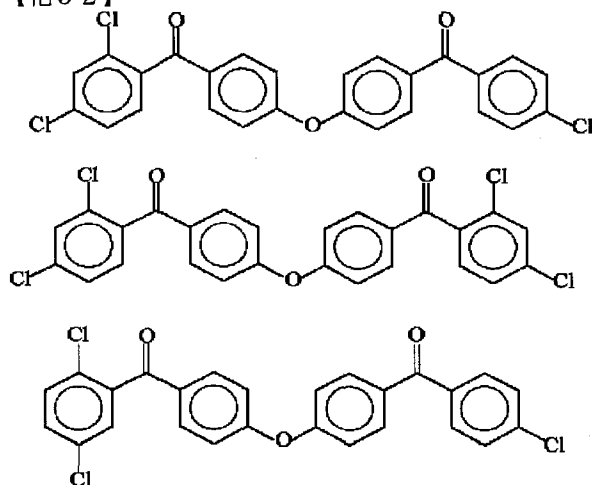


10

【0079】「分岐構造形成剤（2a'）」としては、例えば、次のものを挙げることができる。

【0080】

【化52】



【0083】「分岐構造形成剤（1b'）」としては、例えば、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリプロモベンゼンを挙げることができる。「分岐構造形成剤（2b'）」としては、例えば、3,5,4'-トリクロロビフェニル、3,5,4'-トリプロモビフェニル、3,5,3',5'-テトラクロロビフェニル、3,5,3',5'-テトラプロモビフェニルを挙げることができる。

【0084】これら分岐構造形成剤（C）の配合量は、採用するモノマー（A）、モノマー（B）の種類等によってことなるが、共重合させるモノマー（A）およびモノマー（B）の合計量に対して、0.01～5モル%、好ま

しくは0.1～5モル%、より好ましくは0.1～3モル%用いる。5モル%以上では、分岐構造が密になって架橋構造体となり、溶剤に不溶な共重合体部が生じてしまったり、分岐鎖が短すぎて共重合体溶液の低粘度化効果が得られなかったりする。一方、0.01モル%以下では、分岐が少なすぎて共重合体溶液の低粘度化効果が得られない。また、分岐構造形成剤（C）が有するハロゲンの数については、上記分岐構造形成剤（1a'）～（2b'）の構造にもよるが、3～6個、好ましくは、3～4個、特に好ましくは3個である。前記ハロゲン数が3個より多いと、場合により、分岐構造が密になって架橋

構造体となってしまう、溶剤に不溶な共重合体部が生じてしまう可能性が高くなる。

【0085】(4) 分子量調節剤 (D)

上記モノマー (A)、モノマー (B) および分岐構造形成剤 (C) のほかに、必要に応じ、分子量調節剤 (D) を共重合反応系に少量共存させることができる。この分子量調節剤 (D) は、特に、上記モノマー (A) およびモノマー (B) により形成される分岐状ポリアリーレン系共重合体の分子量が高くなりすぎて、結果として、溶剤不溶部が生じるような場合に、その高分子量を抑制して分子量を適切に調節 (低減化) する目的で用いられるが、上記モノマー (A)、モノマー (B) および分岐構造形成剤 (C) の配合比や重合添加率などの共重合条件等によっては、使用する必要がない場合もあるので、あくまでも任意に用いられるものである。

【0086】この分子量調節剤としては、特に限定されないが、ハロゲン (フッ素を除く) を 1 個有する単官能低分子量化合物が用いられる。好ましくは、反応性の観点からモノハロゲン化芳香族系化合物が望ましい。該モノハロゲン化芳香族系化合物としては、例えば、4-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンズアニリド、クロロベンゼン、プロモベンゼン、4-プロモベンゾフェノン、4-プロモベンズアニリド、4-クロロ安息香酸フェニル、4-プロモ安息香酸フェニル、安息香酸4-クロロフェニル、安息香酸4-プロモフェニル、[1-(4-クロロフェニル)-3-フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4-クロロジフェニルスルホン、4-プロモジフェニルスルホン、(4-クロロフェニル)ジフェニルフルオロメタンなどを挙げることができるが、中でも、4-クロロベンゾフェノンが望ましい。分子量調節剤 (D) を用いる場合、その使用量は、モノマー (A)、モノマー (B)、分岐構造形成剤

(C) および分子量調節剤 (D) のハロゲン (フッ素を除く) 官能度の加重平均が 1.7~2.0、好ましくは 1.9~2.0 になる量である。

【0087】[分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造] 本発明の分岐状ポリアリーレン系共重合体は、分岐構造形成剤 (C) (および、必要により上記分子量調節剤 (D)) の存在下で、上記モノマー (A) および上記モノマー (B) のカップリング反応により共重合させて合成することができる。

【0088】本発明の分岐状ポリアリーレン系共重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(1) 遷移金属塩および配位子となる化合物 (以下、配位子成分という)、または配位子が配位された遷移金属錯体 (銅塩を含む)、ならびに (2) 還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウ

ム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1 種単独で、あるいは 2 種以上を併用することができる。

【0089】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン) が好ましい。上記触媒系に使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0090】また、触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0091】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記各成分の総計 1 モルに対し、通常、0.0001~10 モル、好ましくは 0.01~0.5 モルである。0.0001 モル未満では、重合反応が十分に進行せず、一方、10 モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩 1 モルに対し、通常、0.1~100 モル、好まし

くは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0092】また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記各成分の総計1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記各成分の総計1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

【0093】分岐状ポリアリーレン系共重合体の合成のため使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記各成分の総計の濃度は、通常、1~90重量%、好ましくは5~40重量%である。また、分岐状ポリアリーレン系共重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~200℃、好ましくは50~120℃である。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

【0094】また、このようにして得られるスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、 $10 \times 10^3 \sim 2,000 \times 10^3$ 、好ましくは $20 \times 10^3 \sim 1,500 \times 10^3$ である。 10×10^3 未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、成膜性が不十分であり、また強度の性質にも問題がある。一方、 $2,000 \times 10^3$ を超えると、溶解性が不十分となり、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0095】【スルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体の製造】上述した製法により得られた分岐状ポリアリーレン系共重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することによりスルホン化分岐状ポリアリーレン系共重合体とすることができる。スルホン酸基を導入するには、例えば、上記分岐状共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、公知の条件でスルホン化することができる。

【0096】溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホル

ムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50~200℃、好ましくは-10~100℃である。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0097】このようにして得られる、本発明のスルホン酸基含有分岐状共重合体中の、スルホン酸基量は、0.5~3mg当量/g、好ましくは0.8~2.8mg当量/gである。0.5mg当量/gでは、プロトン伝導性が上がらず、一方3mg当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。上記のスルホン酸基量は、モノマー(A)およびモノマー(B)の種類や他の成分との組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0098】【プロトン伝導膜の製造】また、本発明のプロトン伝導膜は、上記分岐状スルホン化共重合体からなるが、上記分岐状スルホン化共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸等の有機酸、適量の水などを併用しても良い。

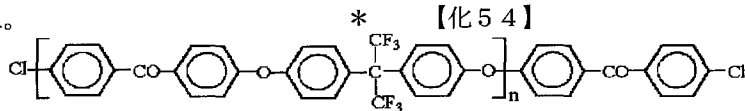
【0099】本発明の伝導膜を製造するには、上記スルホン化共重合体を溶剤に溶解したのち、キャストイングによりフィルム状に成形するキャストイング法が採用される。ここで、キャストイング法における溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤にはさらにメタノールなどのアルコール系溶剤が混合されていてもよい。本発明で得られる伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0100】

【実施例】【合成例1】(オリゴマーの合成)

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3g (0.20モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP) 53.5g (0.213モル)、炭酸カリウム71.9g (0.52モル)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 300mL、トルエン150mLをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共に共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで

上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP 10.0 g (0.040モル)を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4 Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン300 mLに溶解した。これをメタノール4 Lに再沈殿し、目的の化合物95 g (収率85%)を得た。



… (II) で表される構造を有することが推定され、該構造と上記の数平均分子量とから、nの平均値は22.1と求められた。

【0103】実施例1

2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 70.87 g (163 mmol)、合成例1で得られたオリゴマー 59.80 g (5.2 mmol)、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン 1.43 g (5.0 mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 5.27 g (21 mmol)、4-クロロベンゾフェノン 1.30 g (6.0 mmol)、ヨウ化ナトリウム 3.90 g (26 mmol)、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド 3.93 g (6 mmol)、トリフェニルホスフィン 21.0 g (80 mmol)、亜鉛 31.4 g (480 mmol)を還流冷却管、三方コックを取り付けた三口フラスコに入れ、70℃のオイルバスにつけ、窒素置換後、窒素雰囲気下にN-メチル-2-ピロリドン 320 mLを加え、オイルバスの温度を80℃に上げて反応を開始した。5時間反応後、NMP 200 mLで希釈し、1:10塩酸/メタノール溶液に重合反応液を注ぎ、ポリマーを析出させ、洗浄、濾過、真空乾燥し、白色の粉末を得た。収量は、120.8 gであった。また、GPC (THF溶媒)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は122,000であった。

【0104】上記のようにして得られたポリマー 50 gに対し、濃硫酸 500 mLを加え室温で24時間、攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。中性近くになるまでポリマーの水洗浄を続け、濾過によりスルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥した。スルホン化ポリマーの収量は 58.7 gであった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.0 mg当量/gであった。さらに得られたポリマー・スルホン化ポリマー 30 gを用い、NMPとメタノール混合溶媒 (50/50:容積比)の15%溶液を調製した。溶液粘度は 2,100 mPa・secであった。ポリマー溶液をドクターブレードを用いてキャストし、100℃、30分、150℃1時間で塗膜を乾燥し、乾燥膜厚60 μmの膜を調製した。塗膜表面はべとつかず乾燥しており、表面均質な膜が得られた。

【0105】実施例2

* 【0101】得られた重合体のGPC (THF溶媒)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は11,500、重量平均分子量は27,000であった。に示す。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、T_gは154℃、熱分解温度は529℃であった。

得られた重合体は式 (II) :

【0102】

【化54】

実施例1の仕込みモノマー組成を、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 81.84 g (184 mmol)、合成例1で得たオリゴマー 80.50 g (5.2 mmol)、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン 0.57 g (2.0 mmol)、4-クロロベンゾフェノン 0.65 g (3.0 mmol)、に変更し、また反応に用いるNMPの量を360 mLに変え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は 144.9 gであった。また、重量平均分子量は、137,000であった。

【0106】実施例1と同様に得られたポリマー50 gを用いスルホン化を行い、57.7 gのスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.1 mg当量/gであった。得られたポリマー・スルホン化ポリマー30 gを用い、NMPとメタノール混合溶媒 (50/50:容積比)の15%溶液を調製した。溶液粘度は 2,400 mPa・secであった。溶液から、ドクターブレードを用いてキャストし、100℃、30分、150℃1時間で塗膜を乾燥した。塗膜表面はべとつかず乾燥しており、表面均質な膜が得られた。

【0107】実施例3

実施例1の仕込みモノマー組成を、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 43.53 g (100 mmol)、2,2-ビス(4-(4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ)フェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン 7.043 g (92 mmol)、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン 0.86 g (3.0 mmol)、4-クロロベンゾフェノン 1.08 g (5.0 mmol)、に変更し、また反応に用いるNMPの量を260 mLに変え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は 99.3 gであった。また、重量平均分子量は、142,000であった。

【0108】実施例1と同様にポリマー50 gを用いスルホン化を行い、58.4 gのスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.0 mg当量/gであった得られたポリマー・スルホン化ポリマー30 gを用い、NMPとメタノール混合溶媒 (50/50:容積比)の15%溶液を調製した。溶液粘度は 2,700 mPa・secであった。溶液から、ドクターブレードを用いてキャストし、100℃、30分、150℃1時間で塗膜を乾燥した。塗膜表面はべとつかず乾燥しており、表面均質な膜が得られた。

【0109】実施例4

実施例1の仕込みモノマー組成を、2,5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノン 61.08 g (178 mmol)、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン 0.57 g (2.0 mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 4.02 g (16 mmol)、4-クロロベンゾフェノン 0.87 g (4.0 mmol)、に代え、また反応に用いるNMPの量を250mLに変え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は51.2 gであった。また、重量平均分子量は、146,000であった。

【0110】実施例1と同様にポリマー50 gを用いスルホン化を行い、61.7 gのスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.4 mg当量/gであった。得られたポリマースルホン化ポリマー30 gを用い、NMPとメタノール混合溶媒 (50/50 : 容積比) の15%溶液を調製した。溶液粘度は 2,800 mPa・secであった。溶液から、ドクターブレードを用いてキャストし、100℃、30分、150℃1時間で塗膜を乾燥した。塗膜表面はべとつかず乾燥し、表面表面が乾燥し、均質な膜が得られた。

【0111】比較例1

実施例1で用いた2,4,4'-トリクロロベンゾフェノンを使用せずに、同様に重合、スルホン化を行った。スルホン化前のポリアリーレンの重量平均分子量は、120,000であった。NMP/メタノール : 50/50 (容積比) を溶媒に用い、スルホン化ポリマー 15%の溶液を調製した。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.0 mg当量/gであった。溶液粘度は、3,500 mPa・secであった。同様にドクターブレードで塗膜を作成し、乾燥を行った。実施例1と同一の乾燥条件では、塗膜表面は十分に乾燥していなかった。

【0112】比較例2

実施例2で用いた2,4,4'-トリクロロベンゾフェノンを使用せずに、同様に重合、スルホン化を行った。スルホン化前のポリアリーレンの重量平均分子量は、129,000であった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.1 mg当量/gであったNMP/メタノール : 50/50 (容積比) を溶媒に用い、スルホン化ポリマー15%の溶液を調製した。溶液粘度は、2,800 mPa・secであった。実施例2と同様にドクターブレードで塗膜を作成し、乾燥を行った。塗膜表面にはスジムラが現れ、また十分に乾燥し*

ていなかった。

【0113】比較例3

実施例3で用いた2,4,4'-トリクロロベンゾフェノンを使用せずに、同様に重合、スルホン化を行った。スルホン化前のポリアリーレンの重量平均分子量は、124,000であった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.0 mg当量/gであった。スルホン化前のポリアリーレンの重量平均分子量は、139,000であった。NMP/メタノール : 50/50 (容積比) を溶媒に用い、スルホン化ポリマー15%の溶液を調製した。溶液粘度は、3,700 mPa・secであった。実施例3と同様にドクターブレードで塗膜を作成し、乾燥を行った。塗膜表面はべとついており十分に乾燥していなかった。

【0114】比較例4

実施例4で用いた2,4,4'-トリクロロベンゾフェノンを使用せずに、同様に重合、スルホン化を行った。スルホン化前のポリアリーレンの重量平均分子量は、134,000であった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は2.4 mg当量/gであったNMP/メタノール : 50/50 (容積比) を溶媒に用い、スルホン化ポリマー15%の溶液を調製した。溶液粘度は、4,200 mPa・secであった。同様にドクターブレードで塗膜を作成し、乾燥を行った。実施例4と同一の乾燥条件では、塗膜表面は十分に乾燥していなかった。また表面にスジムラが現れていた。

【0115】

【発明の効果】本発明により得られた分岐状ポリアリーレン系共重合体は、主鎖中に屈曲性構造を有するために靱性が高く、スルホン化しても靱性および耐熱水性が低下しにくいものであるが、さらに、スルホン化されたのち、そのスルホン化分岐状ポリアリーレン共重合体を溶剤に溶解するに際して、キャスト法により成膜してプロトン伝導膜を得る成膜工程において、泡抜けや乾燥時間の問題が解消され、スジムラのないフィルムを得ることができるの特徴を有する。そして、本発明で得られるプロトン伝導膜は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、その工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01M 10/40

C08L 65:00

識別記号

F I

H01M 10/40

C08L 65:00

ターマコード (参考)

B 5H029

(72)発明者 二見 聡

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内F ターム(参考) 4F071 AA69 AA78 AH12 AH15 BB02
BC01

4J032 CA03 CA04 CB05 CD02 CE03

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

CF01 CG01

5G301 CA30 CD01

5H024 FF21

5H026 AA06 CX05 EE19

5H029 AJ14 AM11 HJ02